



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE EQUIPAMENTOS *FLASH* REATIVOS  
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

MATHEUS HENRIQUE ANTONIO ABOUKALAM DA CRUZ

NATAL, RN

2020

MATHEUS HENRIQUE ANTONIO ABOUKALAM DA CRUZ

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE EQUIPAMENTOS *FLASH* REATIVOS  
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Universidade Federal do  
Rio Grande do Norte – UFRN, para  
obtenção do título de Engenheiro  
Químico.

Orientador: Prof. Dr. Domingos Fabiano  
de Santana Souza

Natal, RN

2020

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a meus familiares por sempre acreditarem no meu potencial independentemente do contexto e por terem provido as ferramentas necessárias para trilhar o caminho escolhido.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte em especial a todos os professores que tive, com os quais pude aprender lições que vão além da engenharia química. Eles foram os responsáveis por abrir inúmeras portas que levam a um futuro brilhante.

Ao meu orientador Domingos Fabiano por toda paciência, disponibilidade, interesse e carisma demonstrados no desenvolvimento deste trabalho. Valores que foram fundamentais para superar as adversidades impostas pela distância.

À empresa júnior NuTEQ por ter me transformado enquanto profissional e me mostrado que relações humanas estão por trás de tudo.

A meus amigos de infância Gabriel Ambrogi e Salomão Vieira por todo o apoio, momentos de descontração, desabafos e exemplo que vocês representam pra mim.

Aos amigos que fiz na UFRN, em especial a Rayan Fernandes, cuja filosofia de vida (é bom porque é ruim!) me serve constantemente, a Giovanny Silva, Cecília Caldas e Danilo Xavier por todo apoio emocional, carinho e por aceitarem a versão mais autêntica possível de Matheus Cruz.

Às amigadas que fiz e às que se fortaleceram no período de intercâmbio, as quais permitiram que eu me adaptasse às adversidades e que eu tivesse sempre alguém com quem contar.

**ABOUKALAM DA CRUZ, Matheus Henrique Antonio** – Modelagem e Simulação de equipamentos *flash* reativos para a produção de biodiesel. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRN, Departamento de Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Modelagem e Simulação de Processos. 2019, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza

---

**RESUMO:** Em busca de alternativas mais sustentáveis para a substituição gradual de combustíveis fósseis na matriz energética mundial, o biodiesel é visto atualmente como uma promissora opção. O biodiesel é considerado um combustível renovável, podendo ser gerado a partir de fontes vegetais (oleaginosas) ou gordura animal, possui baixa emissão de poluentes a partir de sua combustão e sua performance enquanto combustível é comparável à do diesel comum. Além disso, a sua produção impacta positivamente a economia local. A reação de produção deste combustível se chama transesterificação e o interesse das pesquisas neste ramo está em propor processos e condições operatórias que favoreçam a conversão de seus reagentes e reduzam os custos de separação do produto principal. Estudos recentes destacam a eficiência do processo de destilação reativa, que combina processos de separação baseados nas diferenças de volatilidade das substâncias e a reação química. Ela permite que os produtos sejam simultaneamente formados e separados dos demais reagentes e/ou subprodutos, garantindo uma melhor eficiência energética global, principalmente pelo deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos produtos. Um dos representantes desta categoria de operações unitárias é o *flash* reativo, que é um sistema regulado pelo equilíbrio termodinâmico entre suas fases e a cinética química de sua reação em fase líquida. O presente trabalho trata da modelagem e simulação de tal sistema bem como da análise dos efeitos de quatro parâmetros operatórios sobre o mesmo: a taxa de calor fornecido, a pressão, a proporção de reagentes alimentados e a distribuição de correntes para dois equipamentos *flash* em série. Os dados experimentais, termodinâmicos e cinéticos foram obtidos da literatura e do simulador ProSim®. O sistema de equações algébrico-diferenciais que representam o processo foi resolvido utilizando-se o método preditor-corretor de Gear através da linguagem Fortran. Os resultados obtidos legitimaram o modelo desenvolvido após sua comparação com dados disponíveis na literatura. Além disso, mostraram que a conversão é diretamente proporcional à pressão e à porcentagem de álcool nos reagentes, enquanto que possui duas regiões ótimas para a taxa de calor fornecido. Por fim, a configuração de dois equipamentos *flash* em série se mostrou mais eficaz com bypass da corrente de alimentação.

---

**Palavras-chave:** Biodiesel, Transesterificação, Destilação Reativa, *Flash*, Modelagem, Simulação.

---

**ABOUKALAM DA CRUZ, Matheus Henrique Antonio** – Modeling and Simulation of reactive flash for biodiesel production. Course Conclusion Work, UFRN, Department of Chemical Engineering. Concentration Area: Chemical Engineering. Line of Research: Modeling and Simulation Processes. 2019, Natal/RN, Brazil.

Advisor: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza

---

**ABSTRACT:** In search for more sustainable alternatives to gradually replace fossil fuel in the world's energetic mix, biodiesel is currently seen as a great option. Biodiesel is considered a renewable source as it can be produced from vegetable (oleaginous) or animal sources it emits less pollutants from its combustion and its performance as a fuel is comparable with common diesel's. Moreover, its production has positive impacts on the local economy. The reaction responsible for its production is called transesterification and researches on the field aim on proposing processes and operating conditions that allow a better yield as well as a reduction of the costs on the separation of the main product. Recent studies emphasize the efficiency of reactive distillation processes, which combines separative processes based on the volatility difference of its constituents and the chemical reaction. It allows the products to be simultaneously formed and separated from the reactants and/or subproducts, guaranteeing a better global energetic efficiency especially due to the displacement of the reaction's equilibrium. An example of this kind of unit operations is the reactive flash, which is a system regulated by the thermodynamic equilibrium between its phases and the chemical kinetics of the reaction in liquid phase. The present work investigates addresses the modelling and simulation of the reactive flash as well as the analysis of the effects from the variation of heat rate supplied, pressure, proportion between reactants fed and current distribution between two flash in series. Experimental, thermodynamic and kinetic data were obtained from the literature and from ProSim<sup>®</sup> simulator. The differential-algebraic system of equations that represent the process was solved with the predictor-corrector Gear's method through Fortran language. The results obtained have legitimized the developed model once they were compared with those available on the literature. In addition, they have shown that conversion is directly proportional to pressure and alcohol percentage in reactants, while it has two optimal zones for heat rate supplied. Lastly, the two flash in series configuration have shown better efficiency with a bypass on the feed stream.

---

**Keywords:** Biodiesel, Transesterification, Reactive Distillation, Flash, Modeling, Simulation.

---

## SUMÁRIO

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 1.     | INTRODUÇÃO .....  | 12 |
| 2.     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....   | 14 |
| 2.1.   | Biodiesel .....   | 14 |
| 2.2.   | Separação <i>flash</i> .....  | 17 |
| 2.2.1. | Equilíbrio líquido-vapor .....  | 18 |
| 2.2.2. | Flash reativo .....   | 19 |
| 3.     | METODOLOGIA .....   | 22 |
| 3.1.   | Modelo .....  | 22 |
| 3.1.1. | Processo e espécies químicas .....  | 22 |
| 3.1.2. | Sistema matemático .....  | 23 |
| 3.2.   | Resolução .....   | 25 |
| 4.     | RESULTADOS .....  | 29 |
| 4.1.   | Estado estacionário .....   | 29 |
| 4.2.   | Efeitos do calor fornecido .....  | 30 |
| 4.3.   | Efeitos da razão de reagentes alimentados .....                                 | 33 |
| 4.4.   | Efeitos da pressão .....  | 35 |
| 4.5.   | Dois processos <i>flash</i> em série .....                                      | 36 |
| 4.5.1. | Série simples .....   | 37 |
| 4.5.2. | Série com bypass de alimentação .....   | 38 |
| 4.6.   | Proposta de configuração: priorizando a conversão de triglicerídeo .....        | 39 |
| 4.6.1. | Série simples .....   | 40 |
| 4.6.2. | Série com bypass de alimentação .....   | 41 |
| 4.7.   | Proposta de configuração: priorizando a quantidade de biodiesel produzida ..... | 42 |
| 4.7.1. | Série simples .....   | 43 |
| 4.7.2. | Série com bypass de alimentação .....   | 44 |
| 4.8.   | Comparação entre as propostas de conversão e produção .....                     | 45 |
| 5.     | CONCLUSÕES .....  | 49 |
|        | REFERÊNCIAS .....   | 52 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Reação genérica de transesterificação de um ácido graxo (McCarthy et al, 2020). 15   | 15 |
| Figura 2 - Ácido linoleico. Adaptado de Kohlmeier, 2003. .... 16  | 16 |
| Figura 3 - Um triglicerídeo hipotético contendo as cadeias dos ácidos oleico (monoinsaturado), linoleico (di-insaturado) e linolênico (tri-insaturado). Adaptado de Dahiya, 2020. .... 16 | 16 |
| Figura 4 - Reação genérica de transesterificação de um triglicerídeo. Adaptado de Makareviciene et al, 2019. .... 16  | 16 |
| Figura 5 - Esquema simplificado do processo flash. Adaptado de Górak et al, 2014. .... 17   | 17 |
| Figura 6 - Transesterificação da trilinoleína. .... 22  | 22 |
| Figura 7 - Esquema representativo de dois equipamentos flash em série simples. .... 25  | 25 |
| Figura 8 - Esquema representativo de dois equipamentos flash em série com bypass de alimentação. .... 26  | 26 |
| Figura 9 - Representação gráfica do método de Gear. .... 26   | 26 |
| Figura 10 - Fluxograma do código em Fortran 90. .... 27   | 27 |
| Figura 11 - Perfil da composição líquida durante o estado transiente. .... 29   | 29 |
| Figura 12 - Perfil de conversão do triglicerídeo durante variação da taxa de calor fornecido. 31  | 31 |
| Figura 13 - Porcentagem do biodiesel produzido em cada corrente de saída do processo em função da taxa de calor fornecido. .... 32  | 32 |
| Figura 14 - Composição da corrente líquida de saída em função da taxa de calor fornecido. . 32  | 32 |
| Figura 15 - Composição da corrente vapor de saída em função da taxa de calor fornecido. ... 33  | 33 |
| Figura 16 - Perfis de conversão de triglicerídeo e de produção de biodiesel em função da razão de reagentes. .... 34  | 34 |
| Figura 17 - Perfil de composição da fase líquida em função da razão de reagentes. .... 34   | 34 |
| Figura 18 - Perfis de conversão e temperatura em função da variação da pressão do sistema. 35   | 35 |
| Figura 19 - Perfil da composição da fase líquida em função da variação da pressão do sistema. .... 36   | 36 |
| Figura 20 - Perfis de conversão de triglicerídeo em ambos os reatores e no processo global em função de m. .... 38  | 38 |
| Figura 21 - Perfil de composição da fase líquida do segundo flash em função de m. .... 39   | 39 |
| Figura 22 - Perfis de conversão global e de cada equipamento em função do parâmetro m priorizando-se a conversão. .... 41   | 41 |
| Figura 23 - Perfil da composição da fase líquida em função do parâmetro m priorizando-se a conversão. .... 42   | 42 |
| Figura 24 - Perfis de conversão global e de cada equipamento em função do parâmetro m priorizando-se a produção de biodiesel. .... 44   | 44 |
| Figura 25 - Perfil da composição da fase líquida em função do parâmetro m priorizando-se a produção de biodiesel. .... 45   | 45 |
| Figura 26 - Conversões globais atingidas pelos reatores em série com bypass para cada configuração proposta. .... 46  | 46 |
| Figura 27 - Produção total de biodiesel pelos reatores em série com bypass para cada configuração proposta. .... 46   | 46 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Composição em massa de ácidos graxos em óleos comuns. Adaptado de Dahiya, 2020. ....           | 15 |
| Tabela 2 - Configurações padrão do caso base. ....  | 23 |
| Tabela 3 - Quantidade de variáveis do sistema. ....   | 23 |
| Tabela 4 - Quantidade de equações do sistema. ....  | 24 |
| Tabela 5 - Composições no estado estacionário da configuração padrão. ....                                | 30 |
| Tabela 6 – Características do sistema em estado estacionário da configuração padrão. ....                 | 30 |
| Tabela 7 - Composições dos equipamentos flash em série simples em estado estacionário. ....               | 37 |
| Tabela 8 - Características do sistema em série simples em estado estacionário. ....                       | 37 |
| Tabela 9 - Configurações propostas com o objetivo de maximizar a conversão. ....                          | 40 |
| Tabela 10 - Composições dos equipamentos flash em série simples priorizando a conversão. ....             | 40 |
| Tabela 11 - Características do sistema em série simples priorizando a conversão. ....                     | 40 |
| Tabela 12 - Configurações propostas com o objetivo de maximizar a produção de biodiesel. ....             | 43 |
| Tabela 13 - Composições dos equipamentos flash em série simples priorizando a produção de biodiesel. .... | 43 |
| Tabela 14 - Características do sistema em série simples priorizando a produção de biodiesel. ....         | 43 |



## NOMENCLATURA

### Símbolos

|                |  |                            |
|----------------|--|----------------------------|
| $a_i$          | Atividade do constituinte $i$                        | [-]                        |
| $C_i$          | Concentração do constituinte $i$                     | [kmol/m <sup>3</sup> ]     |
| $Cp_i^L$       | Capacidade calorífica líquida do constituinte $i$    | [J/(kmol·K)]               |
| $\frac{d}{dt}$ | Derivada em relação ao tempo                         | [s <sup>-1</sup> ]         |
| $E_A$          | Energia de ativação                                  | [J]                        |
| $f_i^0$        | Fugacidade de referência do constituinte $i$         | [Pa]                       |
| $f_i^j$        | Fugacidade do constituinte $i$ na fase $j$           | [Pa]                       |
| $F$            | Vazão molar da corrente de alimentação               | [kmol/s]                   |
| $h$            | Entalpia molar da fase líquida                       | [J/kmol]                   |
| $H$            | Entalpia molar da fase vapor                         | [J/kmol]                   |
| $K_i$          | Constante de equilíbrio de fases do constituinte $i$ | [-]                        |
| $k$            | Constante cinética                                   | [m <sup>3</sup> /(kmol·s)] |
| $k_i^0$        | Fator pré-exponencial                                | [m <sup>3</sup> /(kmol·s)] |
| $L$            | Vazão molar da corrente líquida                      | [kmol/s]                   |
| $NC$           | Número de constituintes                              | [constituintes]            |
| $P$            | Pressão  | [Pa]                       |
| $P_i^{sat}$    | Pressão de vapor do constituinte $i$                 | [Pa]                       |
| $Q$            | Taxa de calor fornecido                              | [W]                        |
| $r$            | Taxa de reação                                       | [kmol/(m <sup>3</sup> ·s)] |
| $R$            | Constante universal dos gases                        | [J/(mol·K)]                |
| $t$            | Tempo  | [s]                        |
| $T$            | Temperatura  | [K]                        |

|       |  |                   |
|-------|--|-------------------|
| $TF$  | Temperatura da alimentação                     | [K]               |
| $U$   | Quantidade de matéria em fase líquida          | [kmol]            |
| $U_0$ | Quantidade inicial de matéria em fase líquido  | [kmol]            |
| $V$   | Vazão molar da corrente de vapor               | [kmol/s]          |
| $vol$ | Volume da fase líquida                         | [m <sup>3</sup> ] |
| $x_i$ | Composição em fase líquida do constituinte $i$ | [-]               |
| $X$   | Conversão de triglicerídeo                     | [-]               |
| $y_i$ | Composição em fase vapor do constituinte $i$   | [-]               |
| $z_i$ | Composição do constituinte $i$ na alimentação  | [-]               |

### Letras Gregas

|              |   |          |
|--------------|---|----------|
| $\phi_i$     | Coeficiente de fugacidade do constituinte $i$     | [-]      |
| $\gamma_i$   | Coeficiente de atividade do constituinte $i$      | [-]      |
| $\Delta H^R$ | Calor de reação                                   | [J/kmol] |
| $\mu_i^j$    | Potencial químico do constituinte $i$ na fase $j$ | [J/kg]   |
| $\nu_i$      | Coeficiente estequiométrico do constituinte $i$   | [-]      |

---

# CAPÍTULO 1

## Introdução

---

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de meios de obtenção de energia renovável é uma das maiores preocupações da sociedade moderna, sobretudo devido a demanda crescente por novas fontes de energia. Por isso, a implementação de combustíveis sustentáveis se torna crucial para que este objetivo seja alcançado. O biodiesel tem se tornado cada vez mais atrativo nesse contexto uma vez que sua fonte é renovável, além de possuir uma elevada performance em sua combustão (Anton A. Kiss *et al*, 2007). Este combustível é superior ao diesel comum por apresentar menores concentrações de enxofre e conteúdo aromático, sendo não-tóxico e biodegradável. Seu caráter renovável vem de sua fabricação: ela parte da transesterificação de triglicerídeos encontrados em óleos vegetais e gorduras animais com álcoois em presença de um catalisador. Para que este processo seja cada vez mais viável e, com isto, aplicado, pesquisas têm sido realizadas em prol de sua otimização (Regalado-Méndez *et al*, 2016).

Uma alternativa ao desenvolvimento de processos mais eficientes é a destilação reativa. Como o nome propõe, trata-se de uma configuração híbrida que combina transformação química e separação, permitindo a intensificação da transferência de massa e a integração energética *in situ*. O produto é extraído ao mesmo tempo em que é formado, o que favorece o deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação e, conseqüentemente, a conversão da reação. Dessa forma, um *flash* reativo representa um sistema simplificado de destilação cujo estudo serve ao desenvolvimento de sistemas de maior escala (Anton A. Kiss *et al*, 2007; Alvares-Ramirez, 2013).

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo realizar a modelagem da produção do biodiesel em um *flash* reativo isobárico operando em regime transiente e apresentar estudos de sensibilidade através de sua simulação em linguagem Fortran.

---

## CAPÍTULO 2

### Revisão bibliográfica

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Biodiesel

O biodiesel é um combustível composto de mono-álquil éster de cadeia longa provinda de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gordura animal. Dessa forma, ele não contém substâncias de origem fóssil, porém pode ser misturado com o diesel comum gerando assim as misturas (*blends*) comumente empregadas. Estas, por sua vez, são denominadas de acordo com a proporção do éster. Por exemplo, B5 e B20 representam misturas cuja concentração em volume de biodiesel é de 5% e 20% respectivamente.

O tamanho da molécula de ambos os combustíveis é praticamente o mesmo, sendo que as principais diferenças é que o diesel comum possui maior teor de enxofre, componentes aromáticos, além de ser completamente saturado. Macroscopicamente, alguns dos principais efeitos provindos destas diferenças são geralmente os seguintes, a depender da matéria prima empregada na produção do éster:

- O biodiesel apresenta maior lubrificidade, ou seja, reduz o desgaste por abrasão do motor;
- O baixo teor em enxofre resulta em gases de combustão menos poluentes;
- Devido ao maior teor em oxigênio (10 a 12%), a combustão tende a ser mais completa, o que reduz a emissão de poluentes. Porém, isso reduz o pico de potência fornecida ao motor em aproximadamente 4%;
- Em baixas temperaturas, alguns tipos de biodiesel tendem a se tornar mais viscosos. Isso se torna uma preocupação em locais cujo inverno é rigoroso;
- Em longos períodos de tempo, o contato com o oxigênio pode oxidar o éster formando uma massa semissólida. Logo, em situações de uso esporádico, como é o caso de geradores de energia de emergência, medidas especiais de estocagem devem ser tomadas;
- O biodiesel é mais ativo enquanto solvente, o que pode ser agressivo a alguns materiais considerados seguros para diesel comum;
- O mono-álquil éster é menos tóxico, o que reduz o impacto de derramamentos acidentais (Ciolkosz, 2020).

Além disso, o balanço energético do biodiesel é extremamente atrativo. Estudos da Universidade de Idaho, nos Estados Unidos, mostram que a cada unidade de energia investida na produção desse combustível gera um retorno de 5,54 unidades. Isso se deve ao fato de grande

parte do consumo ser fornecida pela energia solar. O diesel fóssil, por outro lado, possui um balanço negativo (Hedden, 2020).

A reação responsável por sua produção é chamada transesterificação (Figura 1). Quando um ácido graxo e um álcool se encontram em um mesmo meio e em presença de um catalisador (normalmente um ácido ou uma base), uma reação de equilíbrio forma outro álcool e o biodiesel (Dahiya, 2020).

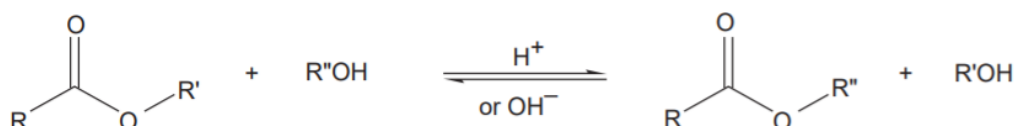


Figura 1 - Reação genérica de transesterificação de um ácido graxo (McCarthy et al, 2020).

Tal como representado na Figura 1, cada ácido graxo terá uma cadeia longa “R” característica que podem variar em tamanho, número de insaturações e ramificações, e isto pode impactar na qualidade final do biodiesel produzido. Por isso, é importante conhecer a composição do óleo empregado como fonte de ácidos.

Tabela 1 - Composição em massa de ácidos graxos em óleos comuns. Adaptado de Dahiya, 2020.

| Composição mássica de ácidos graxos em óleos comuns (%) |           |           |        |           |
|---|-----------|-----------|--------|-----------|
|   | Palmítico | Esteárico | Oleico | Linoleico |
| Milho   | 10        | 3         | 50     | 34        |
| Azeitona  | 7         | 2         | 84     | 5         |
| Amendoim  | 8         | 3         | 56     | 26        |
| Gergelim  | 9         | 4         | 45     | 40        |
| Soja  | 10        | 2         | 29     | 51        |
| Girassol  | 6         | 2         | 25     | 66        |

Observa-se que o ácido oleico é majoritário na grande parte dos óleos apresentados. Porém, o ácido linoleico (Figura 2) representa a maior parte do conteúdo dos óleos de soja e de girassol, sendo estes responsáveis por 37% da produção mundial de óleos vegetais. O Brasil produziu 5,4 milhões de toneladas de óleo de soja em 2007, o que representa 91,9% de sua produção total (Presotto Nunes, 2007). Neste contexto, o ácido linoleico é um componente expressivo deste óleo, podendo constituir até 54% de sua massa (Gomes da Silva, 2015).

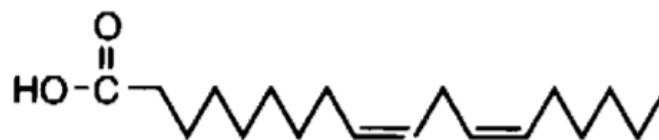


Figura 2 - Ácido linoleico. Adaptado de Kohlmeier, 2003.

Estes ácidos, todavia, não se encontram na natureza tal como representado na figura acima. Normalmente, estes são associados à estrutura principal do glicerol (conhecido comumente como glicerina) através de ligações covalentes, formando o que é conhecido como triglicerídeo (Figura 3).

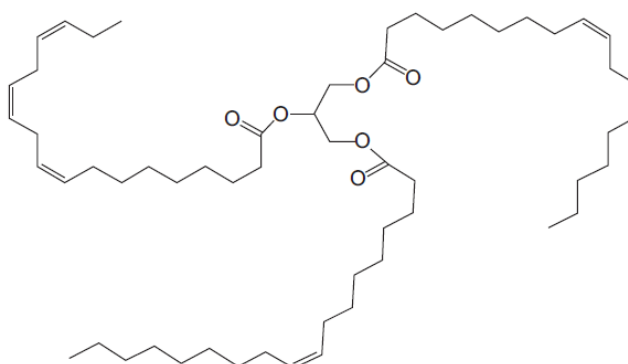


Figura 3 - Um triglicerídeo hipotético contendo as cadeias dos ácidos oleico (monoinsaturado), linoleico (di-insaturado) e linolênico (tri-insaturado). Adaptado de Dahiya, 2020.

Dessa forma, a reação ilustrada na Figura 1 ocorre na realidade três vezes por molécula de triglicerídeo, sendo que o produto secundário formado é o glicerol. A equação global deste processo está representada na Figura 4.

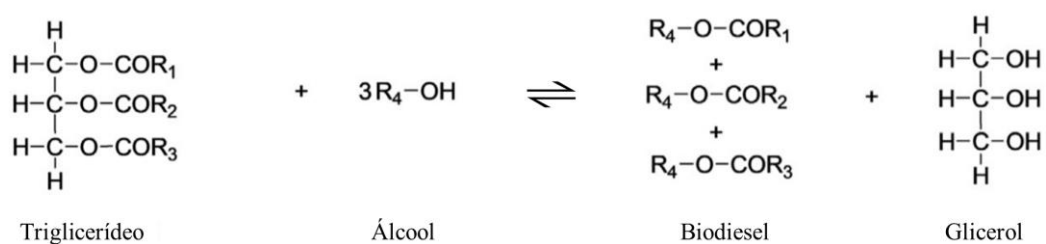


Figura 4 - Reação genérica de transesterificação de um triglicerídeo. Adaptado de Makareviciene et al, 2019.



## 2.2. Separação *flash*

Representando de 90 – 95% de todos os processos de separação industriais, a destilação é atualmente a operação unitária mais utilizada para o tratamento de misturas líquidas nas indústrias químicas e petrolíferas. Ela é baseada na diferença de volatilidade de seus componentes, que gera fases de diferentes composições uma vez que o sistema atinge o ponto de bolha. A fase vapor é mais rica de componentes mais voláteis e sua separação do resto do sistema efetua, assim, a separação destas substâncias. A demanda crescente de pureza dos produtos assim como de flexibilidade dos processos tem promovido a pesquisa constante deste processo a fim de aprimorá-lo.

O processo mais simples contido no domínio da destilação é o processo *flash* em estágio único. Nele, a corrente de alimentação é vaporizada ou condensada de forma a gerar duas fases em equilíbrio termodinâmico, que será discutido no capítulo 2.2.1. O esquema do *flash* é representado pela Figura 5.

A geração destas fases pode ser realizada de três maneiras:

1. Aquecendo uma mistura líquida pressurizada e reduzindo sua pressão instantaneamente através de uma válvula;
2. Aquecendo e vaporizando parcialmente uma mistura líquida sob baixa pressão através de um trocador de calor;
3. Resfriando e condensando parcialmente uma mistura em fase vapor por meio de um trocador de calor (Górak *et al*, 2014).

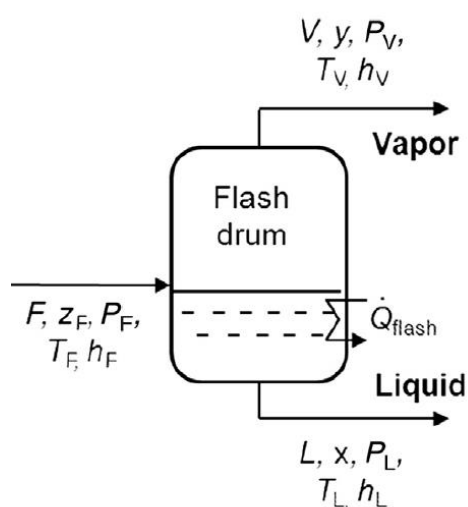


Figura 5 - Esquema simplificado do processo flash. Adaptado de Górak *et al*, 2014.

Desta maneira, numa separação *flash* ideal, as correntes  $V$  e  $L$  estão em equilíbrio, tornando possível o cálculo de suas propriedades conhecendo-se o estado da corrente de alimentação.

### 2.2.1. Equilíbrio líquido-vapor

Um sistema sem tendências a sofrer alterações na escala macroscópica é dito estar em equilíbrio, ou seja, não deve haver mudanças em temperatura, pressão e composição das espécies. Para o caso de um sistema multifásico, este estado é atingido quando os potenciais químicos de uma espécie  $i$  em cada fase possuem o mesmo valor (Eq. (1)).

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\alpha \quad (1)$$

Se considerarmos a mesma temperatura e pressão de referência para todas as fases, esta igualdade pode ser escrita em função da fugacidade de cada componente (Eq. (2)), que por sua vez pode ser calculada.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\alpha \quad (2)$$

Ela pode ser calculada de duas formas diferentes: a partir do coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) ou do coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ), Eqs. (3) e (4) respectivamente. Em uma das abordagens possíveis, chamada gama-phi, o primeiro é escolhido para a fase líquida e o segundo escolhido para a fase vapor, respectivamente (Soroush *et al*, 2017).

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{Py_i} \quad (3)$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} \quad (4)$$

Para um comportamento ideal das fases, os coeficientes seriam numericamente iguais a 1. Porém, não-idealidades tais como interações intermoleculares entre uma mesma espécie e espécies diferentes fazem com que este valor mude. Dessa forma, a fim de conhecer as propriedades referentes às fases em equilíbrio partindo-se destes coeficientes, é preciso estimá-los. Geralmente equações de estado fornecem valores precisos para coeficientes de fugacidade em fase gasosa, mas deixam a desejar quanto à fase líquida. Por isso, o coeficiente de atividade é frequentemente estimado valendo-se de relações empíricas que dependem das interações entre as espécies químicas.

A Teoria da Composição Local postula que a proporção de uma espécie 1 para uma espécie 2 nos arredores de uma molécula é a mesma que a proporção de suas frações molares médias. Além disso, esta proporção também depende das diferenças de tamanho e interações energéticas entre tal molécula e as espécies vizinhas. Uma das principais relações empíricas baseada neste conceito foi desenvolvida por Renon e Prausnitz cujas equações são chamadas *Non-Random Two-Liquid* (NRTL). Este modelo é aplicável à sistemas miscíveis e parcialmente miscíveis, calculando o coeficiente de atividade de cada espécie em função de sua composição, da temperatura e de parâmetros de interação binária (Eqs. (5) a (7)).

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{k=1}^n \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{k=2}^n G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (5)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (6)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (7)$$

Sendo que:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

$$\tau_{ii} = 0$$

O parâmetro  $g_{ij}$  representa a energia característica das interações  $ij$ , enquanto que  $\alpha_{ij}$  está associado à “não aleatoriedade” da mistura, ou seja, eles seguem o conceito da Teoria da Composição Local (Danielski *et al*, 2019).

Partindo-se da hipótese de fase gasosa ideal ( $\phi = 1$ ) na abordagem gama-phi, a constante  $K$  (Eq. (8)) é estabelecida.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (8)$$

### 2.2.2. Flash reativo

De maneira resumida, a destilação reativa (DR) é uma intensificação das operações unitárias apresentadas acima que combina ambos os fenômenos de reação e equilíbrio de fases. O termo “intensificação de processos” é utilizado para denominá-la, pois ela oferece vantagens como maior seletividade e conversão, economia de energia, redução de custos e *designs* mais seguros. Porém, apesar das aplicações promissoras da DR, o desenvolvimento de colunas e

processos estáveis ainda é complexo. Por isso, abordagens mais simples são chave para guiar decisões no planejamento de um equipamento desta categoria (Muthia *et al*, 2019).

Uma solução para a simplificação do estudo da DR é a mesma para o estudo de uma destilação simples: dividi-la em estágios. Cada estágio representa um sistema em equilíbrio líquido-vapor cujas correntes de entrada e saída bem como a quantidade de matéria acumulada estão em constante mudança. Um modelo capaz de representar este sistema é justamente o *flash* (Figura 5), sendo que este precisa ser matematicamente adaptado para representar a reação química que se passa em sua fase líquida.

---

## CAPÍTULO 3

### Metodologia

---

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Modelo

Este capítulo tem por objetivo descrever as aproximações conceituais, termodinâmicas e matemáticas que representam o sistema. Este, por sua vez, se trata de um *flash* reativo isobárico operando em regime transiente no qual a transesterificação do ácido linoleico ocorre em fase líquida.

##### 3.1.1. Processo e espécies químicas

O processo a ser estudado no caso base é o mesmo representado pelo esquema da Figura 5. O triglicerídeo escolhido é a trilinoleína, que é composto de três cadeias de ácido linoleico devido à abundância deste na natureza. O álcool selecionado é o metanol, devido a sua estrutura simples, disponibilidade comercial e respaldo bibliográfico. Embora seja altamente tóxico, isto não é levado em consideração, pois o produto final não é alimentício. Esta reação dará origem a três moléculas de éster linoleato de metila e a uma molécula de glicerol conforme representado na Figura 6. Para fins práticos, cada substância corresponde a um número.

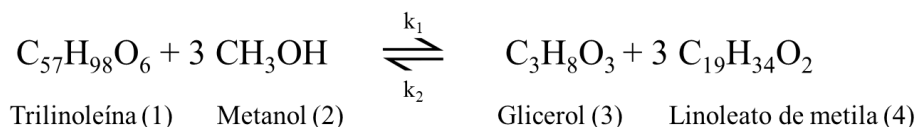


Figura 6 - Transesterificação da trilinoleína.

Partindo-se da hipótese de que se trata de uma reação elementar, a taxa da reação é representada pela equação (9), na qual os coeficientes cinéticos  $k_1$  e  $k_2$  têm um papel na velocidade das reações direta e inversa, respectivamente.

$$\nu_i \frac{dC_i}{dt} = r = C_1 C_2 k_1 - C_3 C_4 k_2 \quad (9)$$

Aqui  $\nu_i$  é o coeficiente estequiométrico que precede a substância  $i$ ,  $C_i$  é a concentração da substância  $i$  em fase líquida e  $r$  é a taxa de reação. Os coeficientes são uma função da temperatura, pois seguem a lei de Arrhenius (Eq.(10)).

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{RT}\right) \quad (10)$$

Os valores do fator pré exponencial  $k_i^0$  e da energia de ativação  $E_{A,i}$  foram obtidos do trabalho de Regalado-Méndez *et al* (2016) que propõe que a reação global seja composta de três etapas, nas quais cada ramificação do triglicerídeo é transesterificada. Dessa forma os

coeficientes cinéticos da Eq. (9) são a soma dos coeficientes responsáveis pela cinética de cada etapa reacional.

A fim de realizar um estudo de sensibilidade, é preciso estipular uma configuração padrão sobre a qual os impactos da variação de diferentes parâmetros serão analisados. Estas configurações estão listadas na Tabela 2.

*Tabela 2 - Configurações padrão do caso base.*

| Configurações padrão  |                      |
|-----------------------|----------------------|
| U <sub>0</sub> (kmol) | 1,0                  |
| P (Pa)                | 201325,0             |
| z Trigli.             | 0,2                  |
| z Metanol             | 0,8                  |
| Q (W)                 | 4,00×10 <sup>6</sup> |
| F (kmol/s)            | 0,1                  |
| TF                    | Ponto de bolha       |

### 3.1.2. Sistema matemático

A fim de descrever o processo matematicamente, é preciso realizar uma análise de graus de liberdade. Por isso, a Tabela 3 reúne as variáveis a serem calculadas para estabelecer o número de equações necessárias à resolução do sistema.

*Tabela 3 - Quantidade de variáveis do sistema.*

| Variável       | Descrição                                   | n°       |
|----------------|---|----------|
| U              | Acumulação líquida de matéria.              | 1        |
| x <sub>i</sub> | Composição líquida do componente <i>i</i> . | NC       |
| y <sub>i</sub> | Composição vapor do componente <i>i</i> .   | NC       |
| T              | Temperatura do sistema.                     | 1        |
| V              | Vazão molar da corrente vapor.              | 1        |
| h              | Entalpia molar da fase líquida.             | 1        |
| Total          |   | 2 NC + 4 |

Uma vez que o número de componentes *NC* é igual a 4, é necessário fornecer 12 equações ao sistema (Tabela 4).

Tabela 4 - Quantidade de equações do sistema.

| Equação | Descrição                                     | n°       |
|---------|---|----------|
| (11)    | Balanço de matéria total.                     | 1        |
| (12)    | Balanço de matéria parcial.                   | NC       |
| (13)    | Balanço entálpico.                            | 1        |
| (14)    | Equilíbrio líquido-vapor.                     | NC       |
| (15)    | Equação constitutiva para a entalpia líquida. | 1        |
| (16)    | Soma das composições.                         | 1        |
| Total   |   | 2 NC + 4 |

Abaixo, constam as equações mencionadas na tabela.

$$\frac{dU}{dt} = F - V - L + \sum_{i=1}^{NC} v_i rvol \quad (11)$$

$$\frac{d(Ux_i)}{dt} = Fz_i - Vy_i - Lx_i + v_i r \quad (12)$$

$$\frac{d(Uh)}{dt} = Fh_F - VmH(T, P, y_i) - Lh + Q - \Delta H^R rvol \quad (13)$$

$$y_i - mK_i(T, P, x_i, y_i)x_i = 0 \quad (14)$$

$$h - \sum_{i=1}^{NC} x_i Cp_i^L(T - T^{ref}) = 0 \quad (15)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i - \sum_{i=1}^{NC} x_i = 0 \quad (16)$$

Os balanços são feitos no volume de controle que engloba ambas as fases. As equações de equilíbrio (8) e (14) são análogas e partem da abordagem gama-phi, sendo o coeficiente de atividade calculado pelo método NRTL. Os parâmetros de interação binária foram estimados pelo simulador ProSim<sup>®</sup>. A equação constitutiva relaciona o valor de uma variável, no caso a entalpia molar líquida  $h$ , ao modelo utilizado para seu cálculo, uma função da temperatura e da composição da fase líquida para um referencial entálpico em fase líquida. A soma das composições garante que a soma das frações molares de cada fase não ultrapasse o valor de 1.

Todos os dados termodinâmicos como as capacidades caloríficas e entalpias de vaporização bem como a entalpia de reação são constantes ao longo de todas as simulações.



Além disso, com o objetivo de simular o funcionamento de um sistema de regulação de nível, foi implementada uma equação que define o valor da vazão molar de saída líquida (Eq. (17)). Esta impõe um balanço de matéria que supõe um estado estacionário da fase líquida, ou seja, sem variações no acúmulo.

$$L = F - V + \sum_{i=1}^{NC} v_i r_{vol} \quad (17)$$

O cálculo da conversão de triglicerídeo para a análise de resultados é feito da seguinte forma:

$$X = \frac{L x_{tri.} + V y_{tri.}}{F z_{tri.}} \quad (18)$$

A Figura 7 representa como dois equipamentos *flash* são dispostos na configuração em série simples. Nesta simulação, ambos seguiram as configurações da Tabela 2 (caso base) com exceção à alimentação do segundo *flash*: a alimentação  $F$  é diretamente fornecida ao primeiro equipamento, sendo sua corrente líquida de saída a alimentação do segundo.

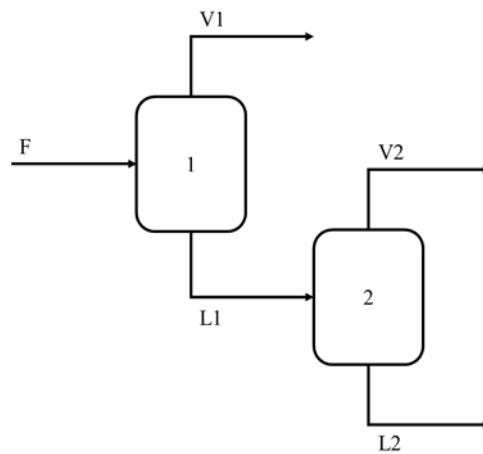


Figura 7 - Esquema representativo de dois equipamentos flash em série simples.

O algoritmo de resolução para este estudo foi feito de tal forma que a inclusão do segundo equipamento se dá uma vez que o primeiro atinge o estado estacionário.

*Bypass* é um termo em inglês que denota “desvio”. Neste mesmo sentido, um *bypass* da alimentação do processo significa evitar o primeiro reator e alimentar diretamente o segundo em conjunto com a corrente líquida de saída do primeiro. A Figura 8 representa esta nova configuração introduzindo também o parâmetro  $m$ , que permite quantificar a razão deste desvio para que o efeito de sua variação seja analisado.

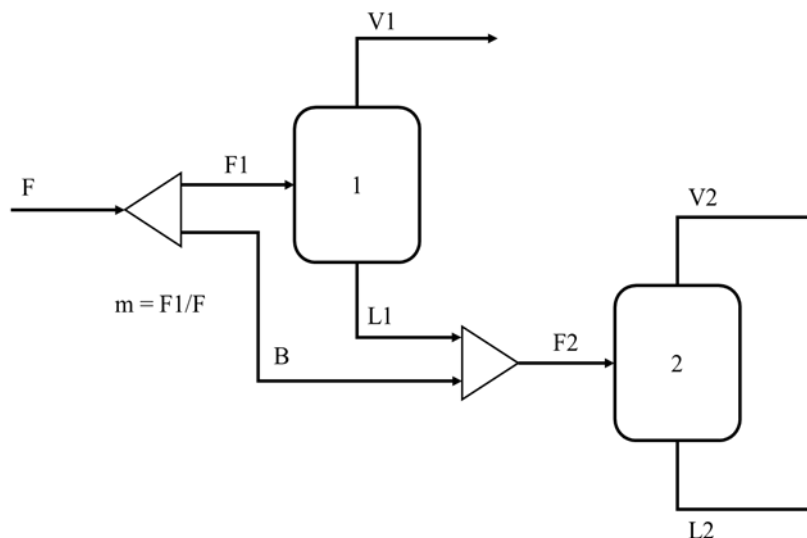


Figura 8 - Esquema representativo de dois equipamentos flash em série com bypass de alimentação.

### 3.2. Resolução

O sistema matemático foi resolvido utilizando o método de Gear, que é um integrador matemático do tipo preditor-corretor. Isto significa que os valores das variáveis calculados pela parte preditiva é fruto de uma aproximação explícita. A partir deste ponto, estes valores são corrigidos através de cálculos implícitos diminuindo assim o erro. No caso deste modelo, a variável de integração é o tempo. Uma representação gráfica deste método é descrita na Figura 9.

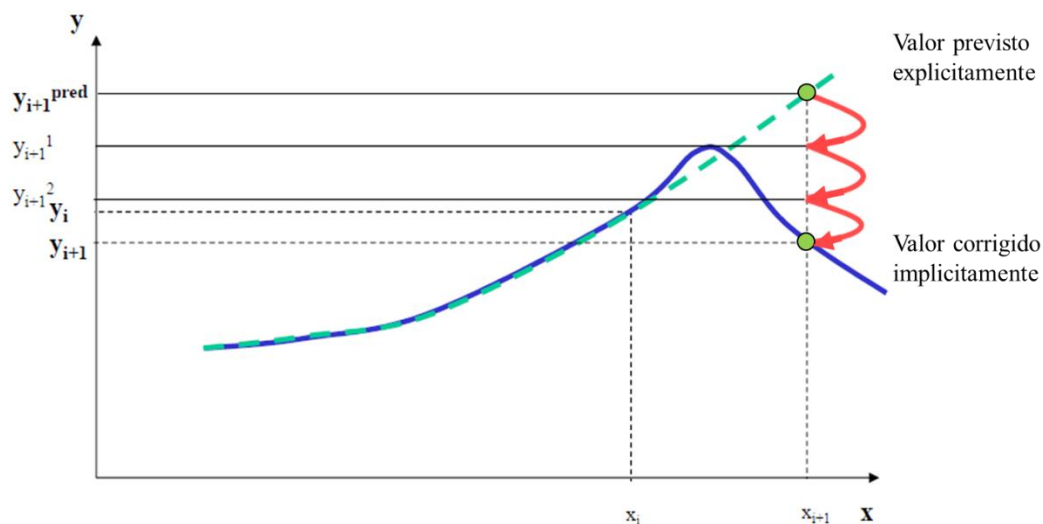


Figura 9 - Representação gráfica do método de Gear.

O algoritmo como um todo foi implementado em linguagem Fortran 90 e sua lógica é descrita no fluxograma da Figura 10. Todas as informações relativas aos parâmetros do

problema, tais como o número de espécies químicas e suas características termodinâmicas, vazões, composições iniciais e cinética reacional são fornecidas ao programa exteriormente. Os resultados são exportados da mesma forma, em formato de texto, e em seguida tratados por meio do software Microsoft® Excel®.

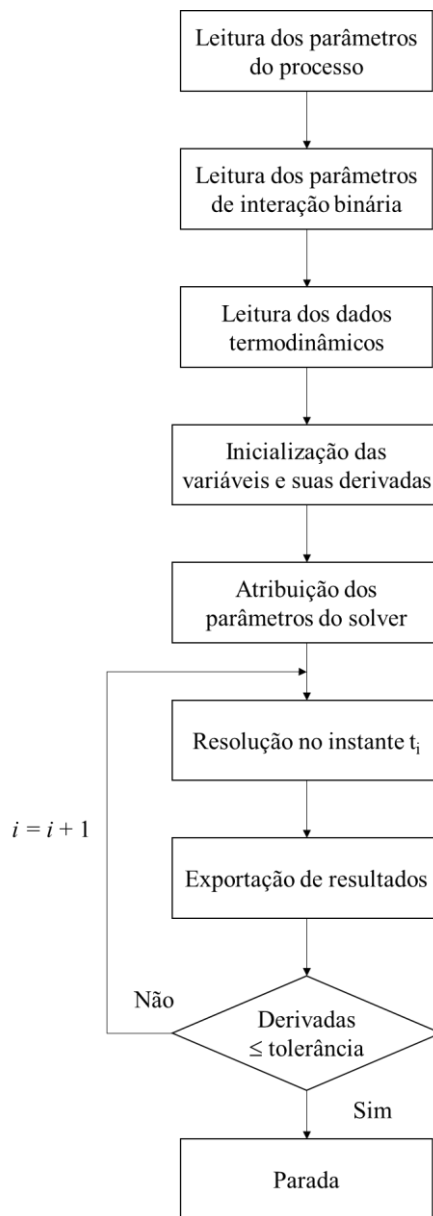


Figura 10 - Fluxograma do código em Fortran 90.

Dessa forma, o *solver* resolve o sistema de equações partindo-se de um estado inicial conhecido para cada instante  $i$ . As derivadas das variáveis mencionadas no fluxograma são em relação ao tempo, e o critério de parada do *loop* principal é justamente quando estas atingem um valor mínimo. Isto significa que o sistema atingiu o estado estacionário.

---

# CAPÍTULO 4

## Resultados

---

## 4. RESULTADOS

Como descrito na Tabela 2, uma configuração de referência foi estabelecida. A partir desta, o comportamento das variáveis do processo até sua estabilização foi analisado. Além disso, a fim de estudar os efeitos dos parâmetros do sistema sobre a reação, um estudo de sensibilidade foi realizado. Neste, os critérios avaliados foram o fornecimento de calor, a razão de reagentes alimentados, a pressão e a distribuição da corrente de alimentação para dois equipamentos *flash* em série.

Com base nestes dados, duas configurações foram então propostas com o objetivo de priorizar a conversão de triglicerídeo e a produção de biodiesel individualmente.

### 4.1. Estado estacionário

Afim de comparar o modelo desenvolvido com os demais disponíveis na literatura, o perfil de concentração dos componentes até o alcance do regime estacionário nas configurações padrão foi traçado (Figura 11).

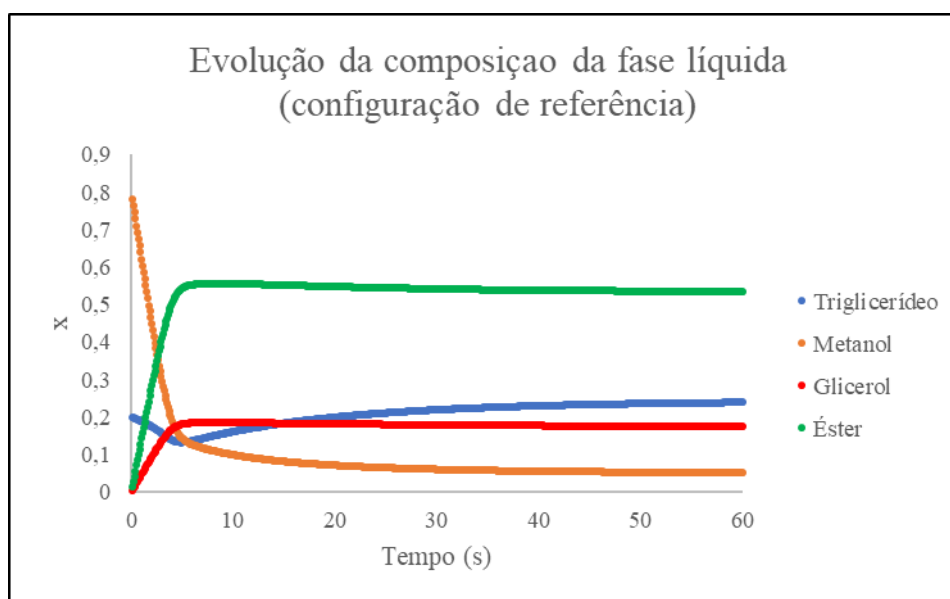


Figura 11 - Perfil da composição líquida durante o estado transiente.

Observa-se que ao início do processo o triglicerídeo é rapidamente consumido para em seguida se estabilizar ao primeiro minuto de reação, assim como os demais constituintes. Além disso, percebe-se também que há um aumento gradual da concentração do triglicerídeo, sendo justificado pela evaporação do metanol que por sua vez compensa o valor numérico das composições dos demais. As características do sistema em estado estacionário estão representadas na Tabela 5 e na Tabela 6.

Tabela 5 - Composições no estado estacionário da configuração padrão.

| Composições em estado estacionário |        |        |
|------------------------------------|--------|--------|
| Constituinte (i)                   | $x^i$  | $y^i$  |
| Triglicerídeo                      | 0,2431 | 0,0000 |
| Metanol                            | 0,0497 | 0,9918 |
| Glicerol                           | 0,1736 | 0,0050 |
| Biodiesel                          | 0,5337 | 0,0032 |

Tabela 6 – Características do sistema em estado estacionário da configuração padrão.

| Características do sistema em estado estacionário |                          |        |            |            |
|---|--------------------------|--------|------------|------------|
| Conversão (%)                                     | Prod. biodiesel (kmol/s) | T (K)  | V (kmol/s) | L (kmol/s) |
| 42,42   | 0,0254                   | 472,92 | 0,0526     | 0,0474     |

Percebe-se que a configuração padrão não favorece o sentido direto da reação, ao mesmo tempo que o processo evapora grande parte do metanol alimentado. Teoriza-se que a taxa de evaporação do reagente é talvez elevada demais, a ponto de favorecer o sentido inverso da reação.

#### 4.2. Efeitos do calor fornecido

Nesta análise, a taxa  $Q$  de calor fornecido ao equipamento foi variado entre 0,1 a 10 MW mantendo as demais configurações semelhantes às do caso base. O efeito deste parâmetro sobre o sistema é importante, pois sua influência à cinética da reação se dá tanto pela temperatura quanto pela evaporação dos constituintes. O primeiro efeito tende a acelerar a reação devido ao aumento das constantes cinéticas, enquanto o segundo favorece a reação inversa devido à evaporação da substância mais volátil, que no caso é o metanol. Por outro lado, a pureza dos produtos obtidos é também algo a ser avaliado, uma vez que o processo possui igualmente um caráter separativo.

No tocante à reação, o intervalo avaliado apresentou uma conversão média de triglicerídeo de 40,6% cujo perfil está representado na Figura 12.

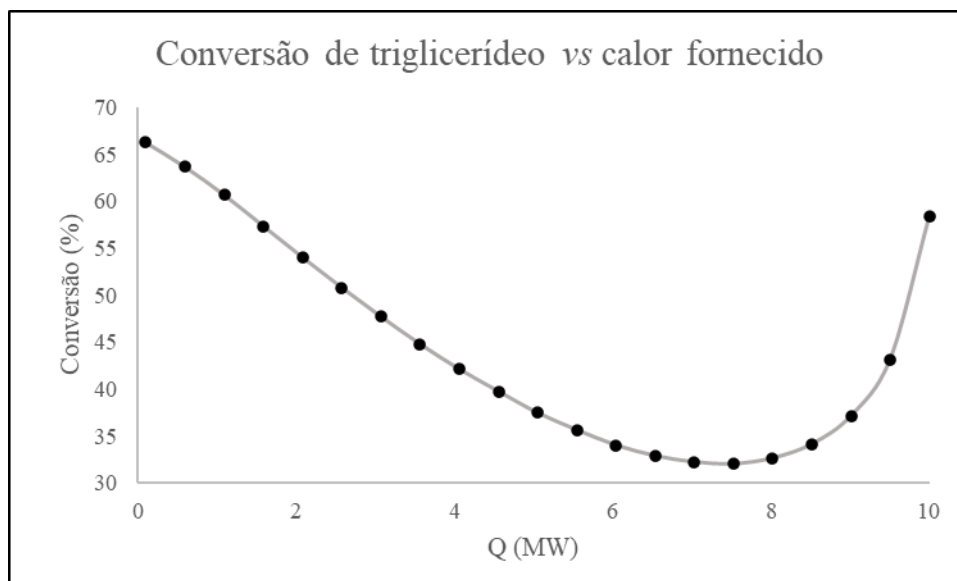


Figura 12 - Perfil de conversão do triglicerídeo durante variação da taxa de calor fornecido.

Observa-se que a menor conversão obtida se encontra à taxa de 7,53 MW, enquanto que a maior, à taxa de 0,1 MW. Isto pode estar relacionado ao efeito contraditório da temperatura sobre os fenômenos citados (aumento da velocidade *versus* retirada de reagente). Ou seja, a baixas temperaturas, a presença de metanol em excesso favorece o consumo do triglicerídeo, enquanto que altas temperaturas aumentam a velocidade da sua conversão em relação ao processo inverso. Neste caso, a temperatura varia de 129 a 374 °C de maneira praticamente linear. Não foi possível analisar os efeitos de taxas superiores a 10 MW devido à instabilidade numérica provavelmente advinda da evaporação da totalidade do metanol do meio.

Quanto à recuperação do éster, é interessante examinar a fase principal em que se encontra à saída do processo assim como sua pureza. As figuras abaixo (Figura 12 a Figura 14) representam respectivamente a porcentagem de biodiesel recuperada em cada corrente e composição das mesmas em função da taxa de calor.

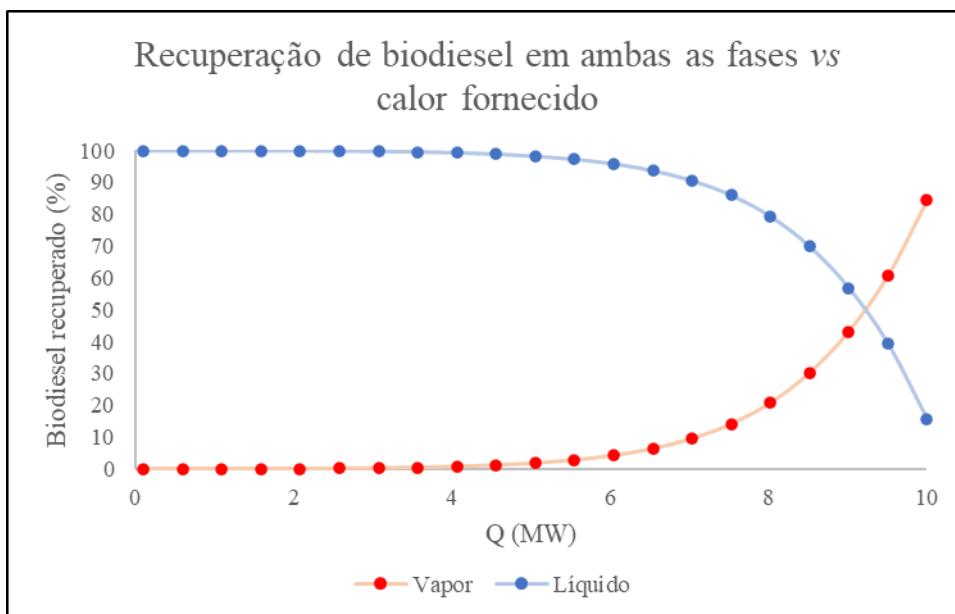


Figura 13 - Porcentagem do biodiesel produzido em cada corrente de saída do processo em função da taxa de calor fornecido.

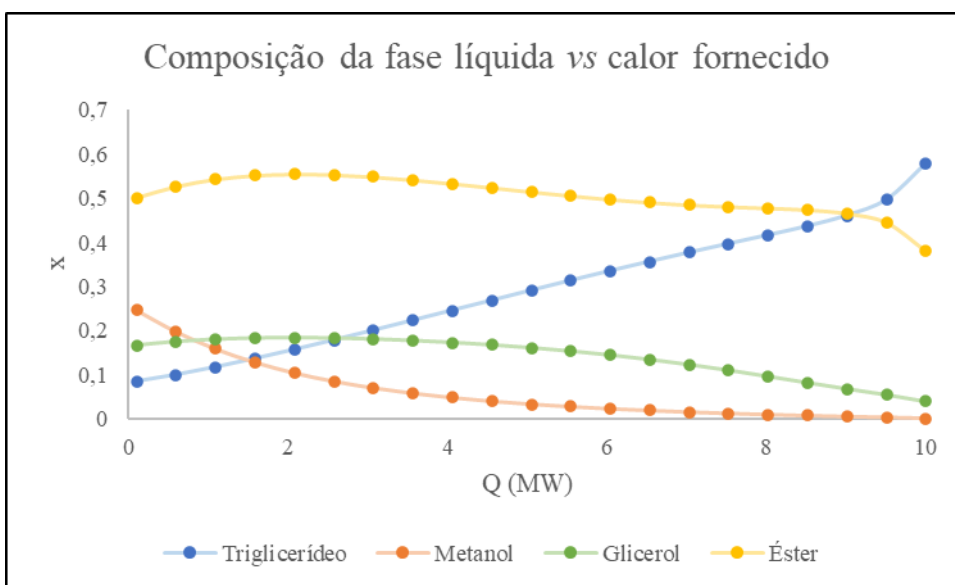


Figura 14 - Composição da corrente líquida de saída em função da taxa de calor fornecido.



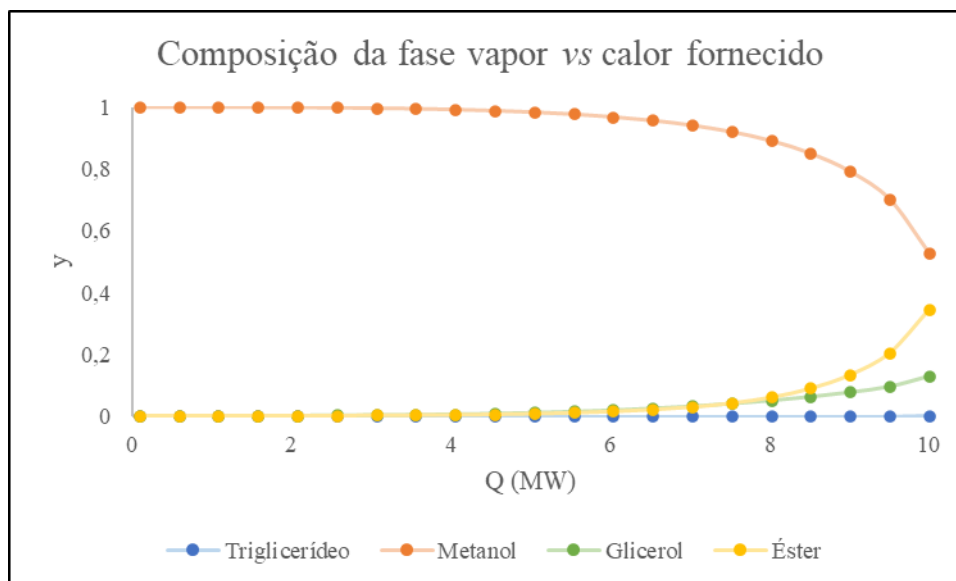


Figura 15 - Composição da corrente vapor de saída em função da taxa de calor fornecido.

Nota-se que na maior parte do intervalo, o linoleato de metila é recuperado em fase líquida, iniciando sua vaporização a partir de aproximadamente 4 MW. Deste ponto em diante, o teor em biodiesel da fase vapor aumenta gradualmente, embora permaneça abaixo de 0,4 ao longo de toda a variação. Conforme esperado, a maior parte do metanol não convertido é evaporada, mantendo baixas as frações de triglicerídeo e glicerol, que possuem pontos de bolha mais elevados.

A fase líquida, por outro lado, possui uma composição menos previsível e aponta um teor máximo em biodiesel de 0,554 a uma taxa de 2 MW. Este fato, combinado às maiores conversões observadas a baixas temperaturas, favorece a escolha de taxas de calor menores, o que beneficia o sentido direto da reação bem como a futura recuperação do produto principal.

#### 4.3. Efeitos da razão de reagentes alimentados

O processo de transesterificação é realizado normalmente com excesso em álcool para favorecer o equilíbrio direto e atingir maiores taxas de reação (Pruszko, 2020). No trabalho de Regalado-Medez *et al*, 2016, a razão escolhida de triglicerídeo /metanol na alimentação foi de 1:5, o que representa uma composição de 0,167 e 0,833 respectivamente. Afim de verificar a necessidade do excesso em álcool, este teste de sensibilidade foi realizado variando-se a razão destes reagentes entre 1:19 ( $z = 0,05$  e  $0,95$ ) e 2:3 ( $z = 0,4$  e  $0,6$ ). A Figura 16 e a Figura 17 representam os perfis obtidos para a conversão, a produção de biodiesel e a composição da fase líquida. A fase vapor é praticamente constituída de metanol, logo, não há interesse em analisar sua composição de maneira aprofundada.

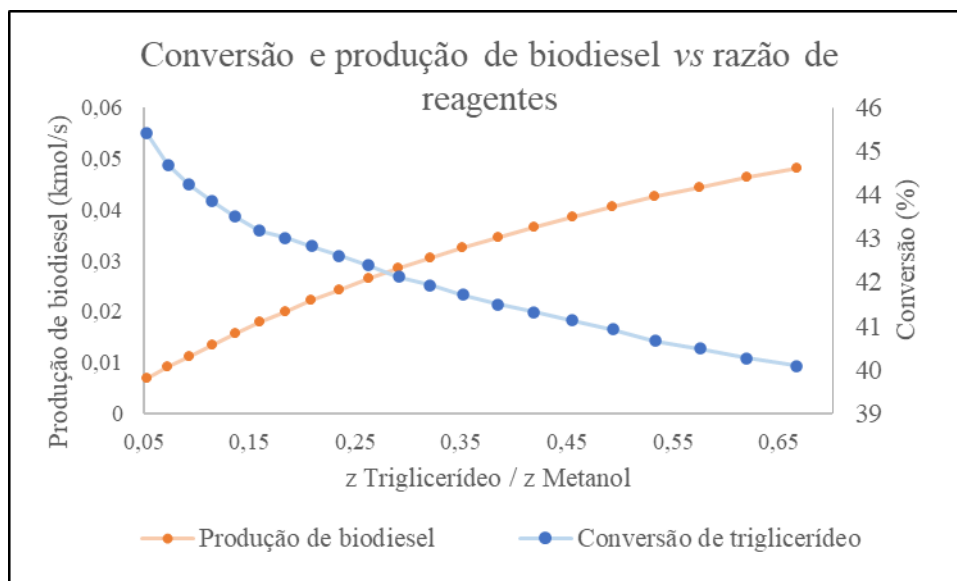


Figura 16 - Perfis de conversão de triglicerídeo e de produção de biodiesel em função da razão de reagentes.

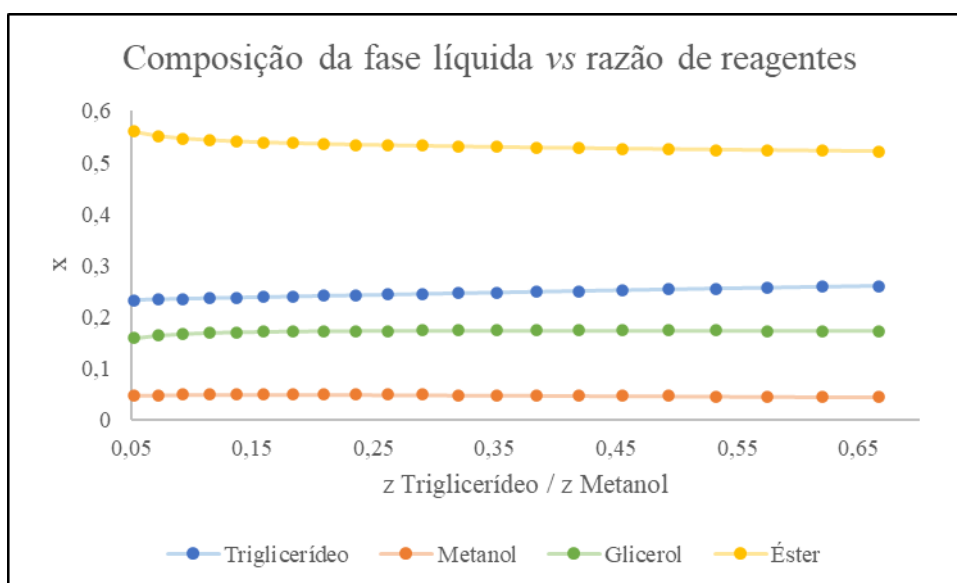


Figura 17 - Perfil de composição da fase líquida em função da razão de reagentes.

Conforme observado, a conversão de triglicerídeo apresentou um comportamento previsto pela literatura uma vez que atinge seu valor máximo de 45,4% no ponto de maior excesso de álcool. Isto pode ser explicado pelo fato de que a maior concentração de metanol favorece o sentido direto da reação, forçando assim o consumo do triglicerídeo.

Por outro lado, o aumento da concentração do ácido graxo na alimentação favorece a quantidade total de biodiesel produzido. Ou seja, embora a porcentagem de glicerídeo consumida seja diretamente proporcional ao excesso de metanol, a quantidade total convertida é inversamente proporcional à quantidade de álcool no intervalo estudado. Isto é incomum pois

em todos os demais estudos de sensibilidade, a conversão e a produção possuem o mesmo perfil. Além disso, percebe-se que este não se trata de um perfil linear, sugerindo que em dado momento, a baixa conversão da reação possa estagnar a produção ou até reduzi-la.

É notável que a variação deste parâmetro não apresentou influência significativa sobre a composição do líquido. Este perfil é justificável pelo fato de que a quantidade crescente de triglicerídeo alimentado foi balanceada por seu consumo proporcional. Quanto ao teor de metanol, grande parte do que não foi consumido permanece no equipamento e acaba sendo evaporado, mantendo assim um aumento pouco pronunciado de sua concentração próximo aos pontos de maior excesso.

#### 4.4. Efeitos da pressão

As características de um sistema em equilíbrio líquido-vapor são uma função da natureza e concentração de seus constituintes, da temperatura e da pressão. A equação (8), representa claramente a influência deste último parâmetro sobre a constante de equilíbrio  $K_i$ , possuindo um efeito inversamente proporcional. Isto significa que quanto maior a pressão a uma dada temperatura, menor será a quantidade do constituinte  $i$  em fase vapor.

Por isto, considerando-se o caráter separativo deste processo bem como a influência das taxas de evaporação sobre a cinética de reação, é interessante analisar o comportamento do sistema perante a variação de sua pressão. A Figura 18 e a Figura 19 descrevem a evolução da temperatura e da conversão bem como da composição líquida do sistema.

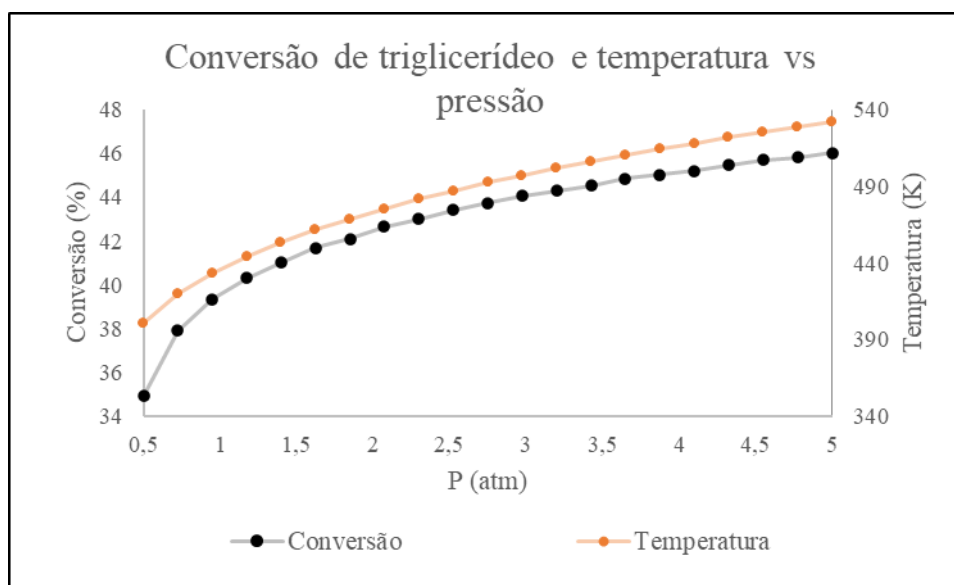


Figura 18 - Perfis de conversão e temperatura em função da variação da pressão do sistema.

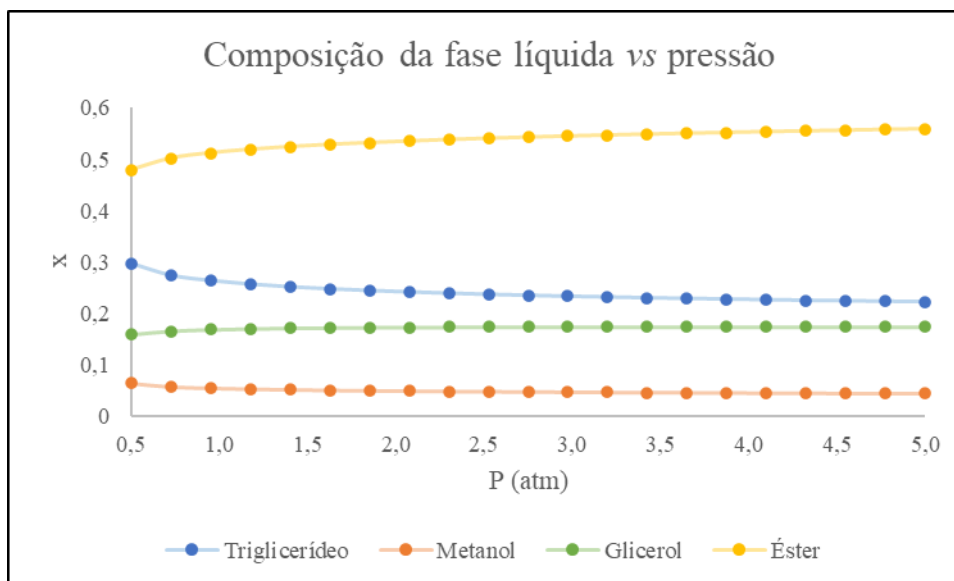


Figura 19 - Perfil da composição da fase líquida em função da variação da pressão do sistema.

Como mencionado no capítulo 2.2, ambas as fases estão em equilíbrio termodinâmico e isso significa que a dada pressão, sua temperatura é igual à temperatura de bolha da mistura líquida. Isso se deve ao fato de que para ocorrer a evaporação e assim estabelecer o equilíbrio, é preciso que a pressão de vapor das substâncias se iguale à pressão do sistema. Dessa forma, a temperatura do sistema é diretamente proporcional à pressão. Este efeito é observado na Figura 18.

Além disso, dado que nenhum outro parâmetro tal como vazões e composições foi afetado tanto quanto a temperatura, a cinética da reação foi diretamente influenciada pela mesma. Com isto, ela passa a ser indiretamente uma função da pressão favorecendo a conversão com o aumento desta. Quanto à composição da fase líquida, ela se mantém pouco alterada uma vez que o aumento no consumo de triglicerídeos não é suficientemente elevado para alterá-la de maneira significativa.

#### 4.5. Dois processos *flash* em série

Uma das alternativas colocadas em prática para aumentar a conversão dos reagentes e, simultaneamente, melhorar a qualidade da separação é a utilização de dois processos dispostos em série. Uma coluna de destilação, por exemplo, pode ser considerada um conjunto de equipamentos *flash* cujas correntes estão ligadas em série com proporções distintas de distribuição. Nesta analogia, os pratos que separam os estágios delimitam o que seria um *flash*, uma vez que comportam ambas as fases e comunicam-se com o prato imediatamente superior e com o inferior.

Tais proporções de distribuição da alimentação existem graças à existência de um *bypass*, ou seja, a injeção de uma parte da corrente inalterada de alimentação diretamente ao equipamento seguinte. Esta prática tem como objetivo aumentar ainda mais a conversão global do processo. Por isso, esta seção visa demonstrar os efeitos destas configurações sobre a conversão dos reagentes e a produção de biodiesel bem como a composição da fase líquida obtida.

#### 4.5.1. Série simples

Nas Tabela 7 e na Tabela 8 constam os valores obtidos para ambos os reatores em estado estacionário após a aplicação das configurações da Tabela 2.

Tabela 7 - Composições dos equipamentos flash em série simples em estado estacionário.

| Composições em estado estacionário |         |        |         |        |
|------------------------------------|---------|--------|---------|--------|
| Constituinte (i)                   | Flash 1 |        | Flash 2 |        |
|                                    | $x^i$   | $y^i$  | $x^i$   | $y^i$  |
| Triglicerídeo                      | 0,2431  | 0      | 0,4356  | 0      |
| Metanol                            | 0,0497  | 0,9918 | 0,0112  | 0,8990 |
| Glicerol                           | 0,1736  | 0,0050 | 0,1223  | 0,0547 |
| Biodiesel                          | 0,5337  | 0,0032 | 0,4309  | 0,0463 |

Tabela 8 - Características do sistema em série simples em estado estacionário.

| Características do sistema em estado estacionário |               |                          |        |            |            |
|---|---------------|--------------------------|--------|------------|------------|
|   | Conversão (%) | Prod. biodiesel (kmol/s) | T (K)  | V (kmol/s) | L (kmol/s) |
| Flash 1   | 42,39         | 0,0255                   | 472,92 | 0,0526     | 0,0474     |
| Flash 2   | -28,91        | -0,0100                  | 556,37 | 0,0133     | 0,0341     |
| Global  | 25,73         | 0,0155                   | -      | 0,0659     | 0,0341     |

Observa-se que aplicar os valores do caso base à esta configuração não foi o suficiente para aprimorar o processo uma vez que dos pontos de vista reacional e separativo os valores foram inferiores aos demais num só *flash*. Esta afirmação é embasada nos fatos de que a conversão no segundo reator foi negativa, ou seja, biodiesel foi consumido invertendo o sentido da reação e de que a pureza do éster obtido no Flash 2 é inferior à obtida no primeiro.

Este resultado pode ser justificado pela redução drástica de metanol entre as fases líquidas dos equipamentos (em cerca de cinco vezes) tendo em vista que a maior parte foi evaporada no

Flash 1. Dessa forma, com concentrações de produtos elevadas se comparadas às dos reagentes, a cinética da reação inversa é favorecida, produzindo-se assim triglicerídeo e metanol.

#### 4.5.2. Série com bypass de alimentação

Também configurados para o caso base da Tabela 2, o intervalo estudado para  $m$  é de 0,4 a 0,95. Ou seja, alimentando prioritariamente o segundo *flash* a  $m = 0,4$  e variando o seu valor até que o primeiro *flash* seja alimentado com a maior parte da corrente  $F$  a  $m = 0,95$ . Os gráficos da Figura 20 e da Figura 21 representam respectivamente os valores que caracterizam a reação e a pureza do produto obtido na corrente de saída líquida do segundo reator.

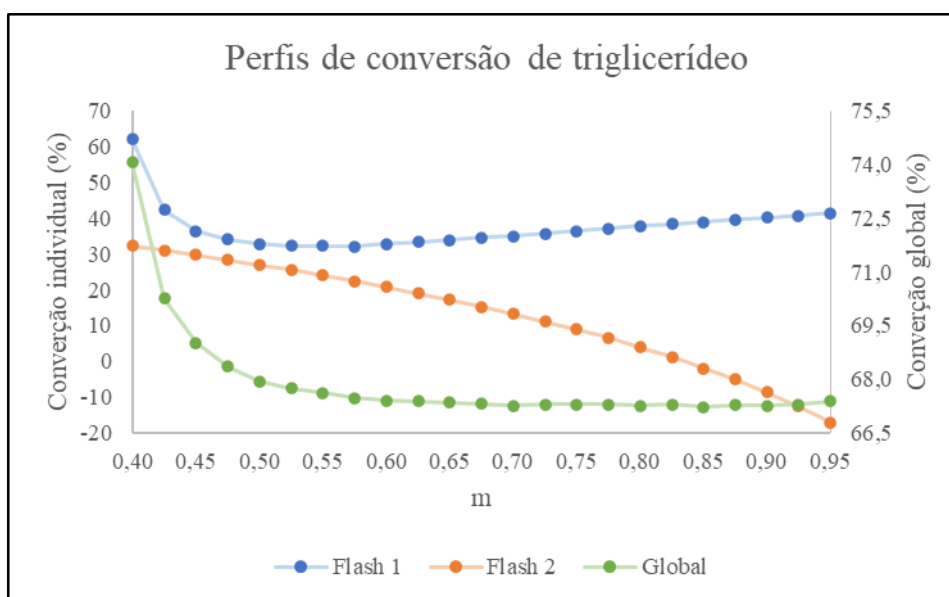


Figura 20 - Perfis de conversão de triglicerídeo em ambos os reatores e no processo global em função de  $m$ .

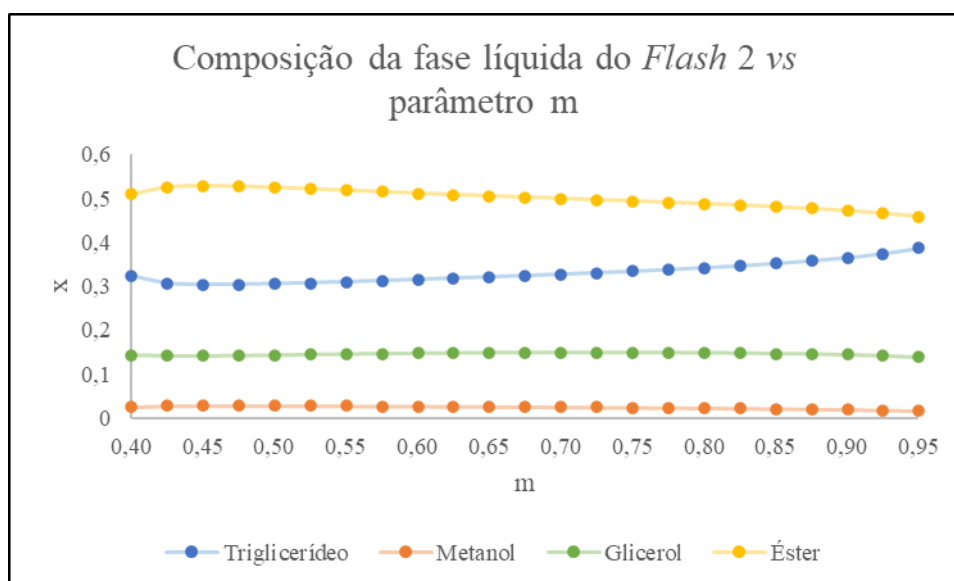


Figura 21 - Perfil de composição da fase líquida do segundo flash em função de *m*.

Em geral, a conversão no segundo equipamento é inversamente proporcional ao parâmetro *m*, ou seja, com o aumento da fração de *F* alimentada diretamente ao Flash 1, a porcentagem de triglicerídeos convertidos no Flash 2 é menor. A partir de um valor de *m* igual a 0,825, a conversão passa a ser negativa tal como observado na configuração em série simples. Mais uma vez, este efeito é justificado pela quantidade de metanol que é gradualmente reduzida conforme a corrente *F2* é composta por maiores quantidades de *L1*.

A máxima conversão global é de 74,06% e foi atingida para o valor de *m* igual a 0,4, quando ambos os reatores atingem suas conversões máximas. Isto ocorre uma vez que para esta proporção de *bypass*, a alimentação é dividida de tal forma que a concentração de reagentes em ambas as fases líquidas seja suficientemente alta para que a reação direta seja favorecida.

O produto principal é obtido majoritariamente em fase líquida pela corrente *L2*. É possível notar que a configuração do *bypass* não impactou consideravelmente a pureza do biodiesel, obtendo-se uma fração máxima de 0,528 a  $m = 0,45$ .

#### 4.6. Proposta de configuração: priorizando a conversão de triglicerídeo

Com base nos resultados das análises de sensibilidade realizadas até este ponto, foram escolhidos os valores para *P*, *Q* e razão de reagentes que atingiram a maior conversão em cada caso isolado. A Tabela 9 reúne estes valores compondo a configuração que será aplicada a dois equipamentos *flash* em série simples e com *bypass*.

Tabela 9 - Configurações propostas com o objetivo de maximizar a conversão.

| Configurações priorizando a conversão |                    |
|---------------------------------------|--------------------|
| U0 (kmol)                             | 1                  |
| P (Pa)                                | 501325,00          |
| z Triglic.                            | 0,05               |
| z Metanol                             | 0,95               |
| Q (W)                                 | $1,00 \times 10^5$ |
| F (kmol/s)                            | 0,1                |
| TF                                    | Ponto de bolha     |

#### 4.6.1. Série simples

Aplicando-se a configuração da Tabela 9 a dois reatores em série simples obtêm-se os resultados da Tabela 10 e da Tabela 11 uma vez que o estado estacionário foi atingido.

Tabela 10 - Composições dos equipamentos flash em série simples priorizando a conversão.

| Composições em estado estacionário |         |        |         |        |
|------------------------------------|---------|--------|---------|--------|
| Constituinte (i)                   | Flash 1 |        | Flash 2 |        |
|                                    | $x^i$   | $y^i$  | $x^i$   | $y^i$  |
| Triglicerídeo                      | 0,0045  | 0      | 0,0030  | 0      |
| Metanol                            | 0,7536  | 1,0000 | 0,7346  | 1,0000 |
| Glicerol                           | 0,0605  | 0      | 0,0656  | 0      |
| Biodiesel                          | 0,1815  | 0      | 0,1968  | 0      |

Tabela 11 - Características do sistema em série simples priorizando a conversão.

| Características do sistema em estado estacionário |               |                          |        |            |            |
|---|---------------|--------------------------|--------|------------|------------|
|   | Conversão (%) | Prod. biodiesel (kmol/s) | T (K)  | V (kmol/s) | L (kmol/s) |
| Flash 1   | 93,07         | 0,0140                   | 394,67 | 0,023      | 0,077      |
| Flash 2   | 36,88         | 0,0004                   | 395,59 | 0,0041     | 0,0729     |
| Global  | 95,63         | 0,0143                   | -      | 0,0271     | 0,0729     |

Como observado, o objetivo de aumentar a conversão de triglicerídeo foi atingido obtendo-se uma conversão global de 95,63%. O aumento individual em cada equipamento pode ser explicado pela quantidade menor de metanol vaporizado: a vazão de vapor é 0,0388 kmol/s menor do que o caso base em série simples. Isto acarreta não só no favorecimento da reação



direta por excesso de metanol em fase líquida, mas também reduz o teor final de (0,1968 comparado a 0,4309 no caso base).

Além disso, embora a conversão tenha sido consideravelmente maior, a produção total de biodiesel é 1,084 vezes maior no caso base em série simples do que priorizando-se a conversão. E, tal como no capítulo 4.3, este fenômeno é justificado pela menor quantidade de triglicerídeo na alimentação.

#### 4.6.2. Série com bypass de alimentação

Da mesma forma, o estudo do capítulo 4.5.2 foi repetido porém com as configurações da Tabela 11. A Figura 22 e a Figura 23 representam respectivamente as conversões obtidas bem como a evolução da composição líquida.

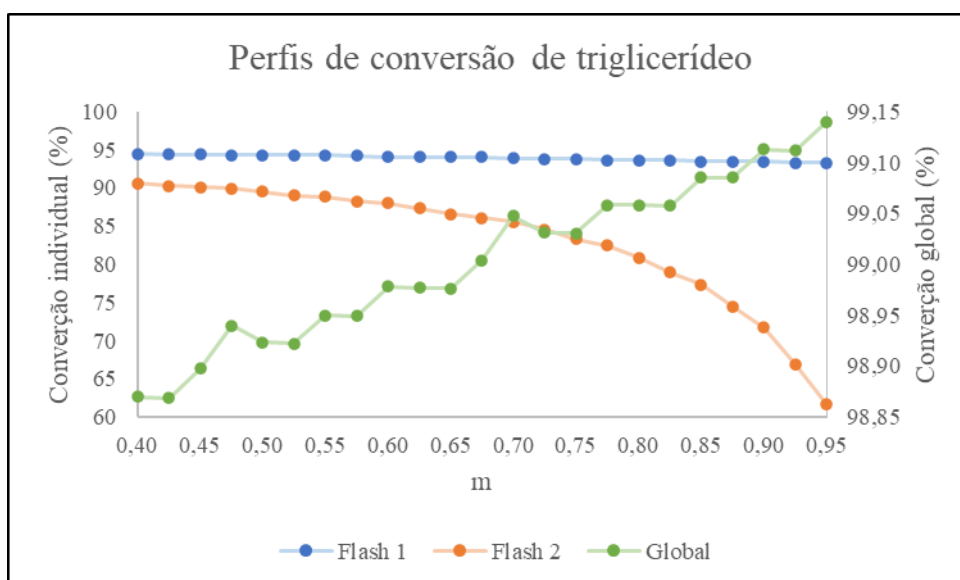


Figura 22 - Perfis de conversão global e de cada equipamento em função do parâmetro  $m$  priorizando-se a conversão.

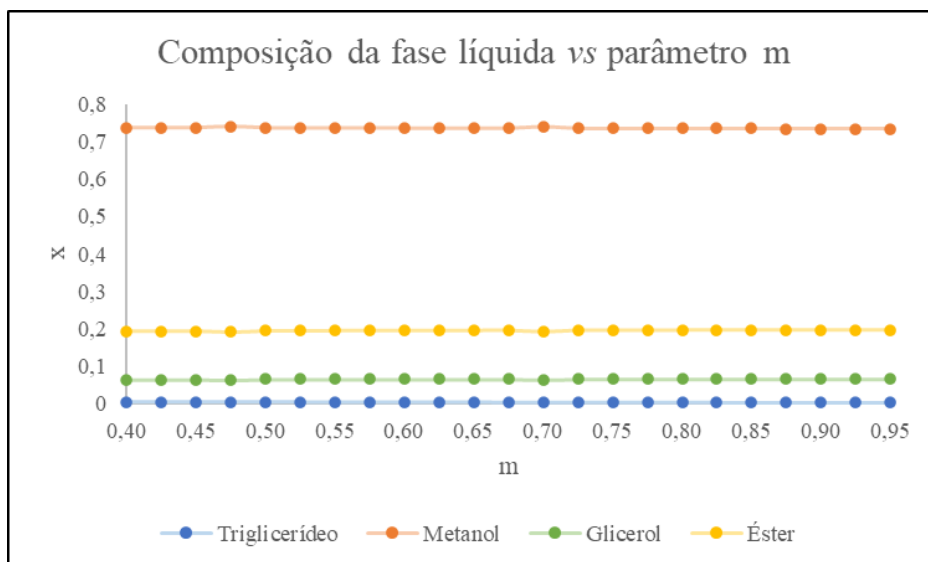


Figura 23 - Perfil da composição da fase líquida em função do parâmetro  $m$  priorizando-se a conversão.

Contrariamente à análise realizada com o caso base, nesta configuração a conversão global foi, em geral, diretamente proporcional ao parâmetro  $m$  embora as conversões individuais a cada reator não o sejam. Embora seja contraintuitivo, ressalta-se que dentre outros o que varia com  $m$  é a quantidade de triglicerídeo injetada no primeiro reator. E como este possui uma conversão média elevada, a quantidade global de reagente convertido aumenta conforme este é alimentado ao Flash 1.

O perfil de composição da fase líquida reflete as elevadas conversões atingidas uma vez que os teores de triglicerídeo são muito baixos (0,0035 em média). Uma vez que esta configuração favorece uma temperatura mais baixa (giram em torno de 395 K) do que os demais testes, grande parte do metanol não foi vaporizada. Estes fatos cumulam a um produto líquido cuja principal impureza é o metanol, seguido do glicerol com uma composição média de 0,065. Devido à grande diferença de volatilidade entre o metanol e o produto principal, sua purificação baseada neste gradiente não apresentaria grandes desafios.

#### 4.7. Proposta de configuração: priorizando a quantidade de biodiesel produzida

Muito embora os resultados do capítulo anterior tenham sido satisfatórios do ponto de vista da conversão, a produção bruta de éster é baixa em consequência de uma baixa concentração de triglicerídeo na corrente de alimentação. Com o objetivo primário de não alterar a vazão molar total de  $F$ , novamente foram selecionados os valores de  $P$ ,  $Q$  e razão de reagentes sobre os quais as maiores quantidades de biodiesel foram produzidas. A Tabela 12 descreve tais valores.

Tabela 12 - Configurações propostas com o objetivo de maximizar a produção de biodiesel.

| Configurações priorizando a produção |                    |
|--------------------------------------|--------------------|
| U0 (kmol)                            | 1                  |
| P (Pa)                               | 501325             |
| z Triglic.                           | 0,2                |
| z Metanol                            | 0,8                |
| Q (W)                                | $1,00 \times 10^5$ |
| F (kmol/s)                           | 0,1                |
| TF                                   | Ponto de bolha     |

Como pode-se observar, o único parâmetro modificado em comparação ao capítulo 4.6 é a razão de reagentes.

#### 4.7.1. Série simples

Aplicando-se a configuração da Tabela 12 a dois reatores em série simples obtêm-se os resultados da Tabela 13 e da Tabela 14 uma vez que o estado estacionário foi atingido.

Tabela 13 - Composições dos equipamentos flash em série simples priorizando a produção de biodiesel.

| Composições em estado estacionário |         |        |         |        |
|------------------------------------|---------|--------|---------|--------|
| Constituinte (i)                   | Flash 1 |        | Flash 2 |        |
|                                    | $x^i$   | $y^i$  | $x^i$   | $y^i$  |
| Triglicerídeo                      | 0,0898  | 0      | 0,0916  | 0      |
| Metanol                            | 0,1644  | 0,9981 | 0,1522  | 0,9977 |
| Glicerol                           | 0,1862  | 0,0012 | 0,1887  | 0,0014 |
| Biodiesel                          | 0,5596  | 0,0007 | 0,5674  | 0,0009 |

Tabela 14 - Características do sistema em série simples priorizando a produção de biodiesel.

| Características do sistema em estado estacionário |               |                          |        |            |            |
|---|---------------|--------------------------|--------|------------|------------|
|   | Conversão (%) | Prod. biodiesel (kmol/s) | T (K)  | V (kmol/s) | L (kmol/s) |
| Flash 1   | 67,54         | 0,0405                   | 458,84 | 0,0277     | 0,0723     |
| Flash 2   | -0,45         | -0,0001                  | 462,63 | 0,0011     | 0,0712     |
| Global  | 67,39         | 0,0404                   | -      | 0,0288     | 0,0712     |

O impacto da mudança da razão de reagentes é claro uma vez que a conversão no primeiro reator é menos elevada do que o caso anterior, mas simultaneamente superior ao caso base.

Entretanto, a conversão negativa no Flash 2 demonstra que o segundo reator só prejudica o processo uma vez que consome parte do biodiesel produzido.

Finalmente, a quantidade bruta de éster gerado bem como sua concentração na fase líquida recuperada é superior aos demais casos, cumprindo assim com o esperado da configuração proposta.

#### 4.7.2. Série com bypass de alimentação

Tal como no capítulo 4.6.2, o parâmetro  $m$  foi variado dentro do mesmo intervalo anteriormente analisado. Porém, as configurações dos reatores seguem o estipulado pela Tabela 12 afim de obter maiores quantidades brutas de biodiesel. Com isto, os perfis de conversão e de composição da fase líquida foram construídos e constam na Figura 24 e na Figura 25 respectivamente.

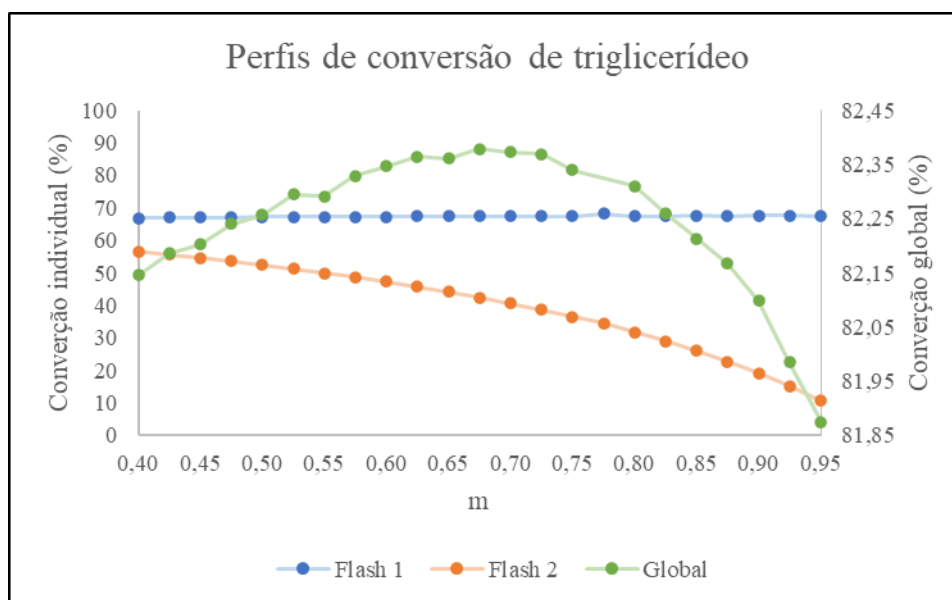
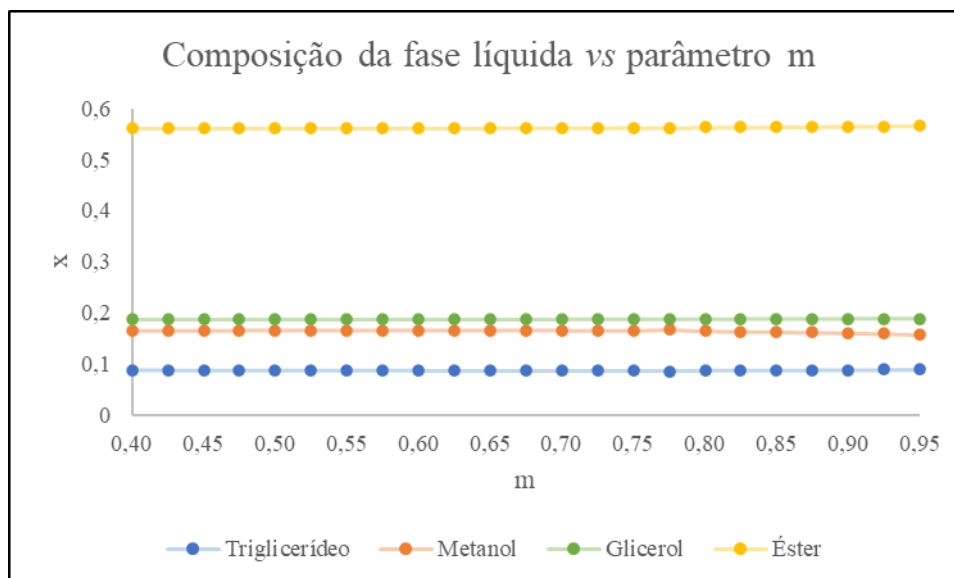


Figura 24 - Perfis de conversão global e de cada equipamento em função do parâmetro  $m$  priorizando-se a produção de biodiesel.



*Figura 25 - Perfil da composição da fase líquida em função do parâmetro m priorizando-se a produção de biodiesel.*

Mantendo uma média de 0,0410 kmol/s de biodiesel produzido, esta configuração atingiu o objetivo esperado. Por outro lado, ao divergir da proposta que favorece a conversão da reação, esta obteve como conversão máxima 82,38% a um valor de  $m = 0,675$ . Ao atingir temperaturas médias de 460 K, a maior parte do metanol residual é separada pela corrente vapor, o que aumenta a pureza do produto líquido final atingindo uma composição média de éster de 0,5623.

#### **4.8. Comparação entre as propostas de conversão e produção**

Após as análises das configurações propostas, é relevante observar os pontos vantajosos de cada bem como compará-los entre si. Por isto, a Figura 26 e a Figura 27 demonstram respectivamente as conversões globais atingidas por cada configuração e as quantidades brutas de éster produzido.

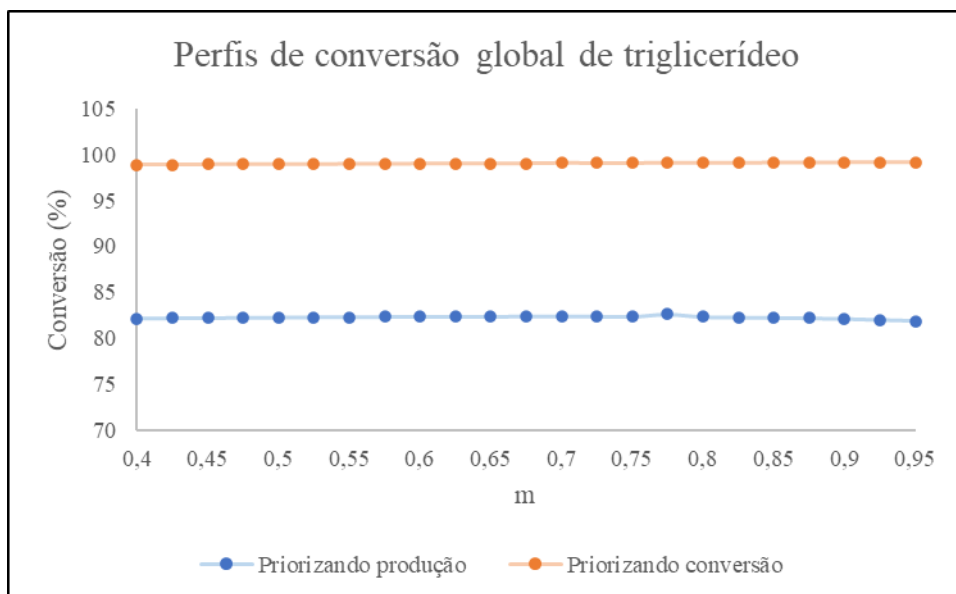


Figura 26 - Conversões globais atingidas pelos reatores em série com bypass para cada configuração proposta.

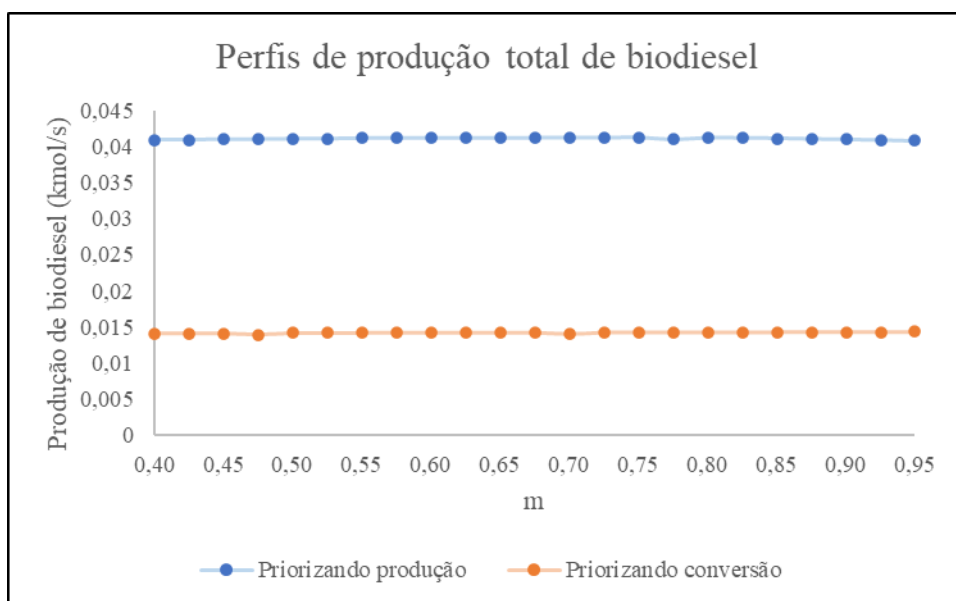


Figura 27 - Produção total de biodiesel pelos reatores em série com bypass para cada configuração proposta.

Resumindo os efeitos principais que diferenciam estas duas propostas, é possível citar que a primeira opera a baixas temperaturas obtendo um produto rico em metanol enquanto que a segunda opera a temperaturas mais elevadas gerando um produto mais rico em biodiesel. Sendo estas diferenças, além da conversão e produção bruta, uma função da razão de reagentes alimentados, isso faz deste parâmetro uma das principais escolhas do processo.

Observa-se que as conversões globais médias da primeira proposta são cerca de 17% mais elevadas do que as da segunda, enquanto que a produção bruta de biodiesel da última proposta é em média 2,89 vezes maior do que a primeira. Para que estes dados tenham maior relevância, é necessário um contexto que possua restrições de matéria prima, produção e processos separativos. A partir deste, seria possível realizar um balanço econômico que possibilitaria a escolha entre ambas as propostas apresentadas.

---

## CAPÍTULO 5

### Conclusões

---



## 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou uma revisão bibliográfica sobre o biodiesel e sua produção bem como sobre o processo separativo do *flash* e seu princípio de funcionamento (equilíbrio líquido-vapor). Em seguida, propôs-se um modelo que representa a utilização do equipamento *flash* isobárico para a reação de transesterificação em regime transiente. Após isto, tal modelo foi testado e comparado com dados da literatura com o objetivo de validar os perfis de evolução das variáveis escolhidas. Por fim, foram realizadas diferentes análises de sensibilidade envolvendo a taxa de calor fornecido, a pressão, a razão de reagentes alimentados e a distribuição da corrente de alimentação em série.

Primeiramente, é possível concluir que o modelo pôde representar com sucesso o sistema estudado para o nível de precisão estipulado uma vez que o comportamento de suas variáveis é condizente com o previsto pela literatura. De mesmo modo, o código em Fortran assim como o método numérico escolhido para a resolução do sistema matemático mostrou-se robusto e consistente frente à instabilidade inata ao tipo de modelo. A não-linearidade de algumas equações faz com que múltiplos estados estacionários existam, o que pode levar à não-convergência à solução sob determinadas configurações.

A escolha dos parâmetros a serem avaliados para a análise de sensibilidade provou ter sido sensata, uma vez que todos influenciam diretamente resultados-chave como a conversão, a produção de biodiesel e a pureza do produto. É possível afirmar que a conversão é diretamente proporcional à pressão e ao excesso de álcool na alimentação, enquanto que demonstra um perfil parabólico convexo quando em função da taxa de calor fornecido. Além disso, os resultados positivos advindos de ambas as configurações propostas demonstram que este método é uma maneira prática e intuitiva de estimar configurações aprimoradas.

Finalmente, as sugestões de aperfeiçoamento para trabalhos futuros são as seguintes:

- Utilizar dados termodinâmicos que são função da temperatura ao invés de constantes dada a variação desta ao longo das simulações;
- Considerar a reação de transesterificação como três etapas, cada uma relacionada à esterificação de uma cadeia de ácido graxo do triglicérido. Visto que cada uma possui uma cinética específica, isto tornaria o modelo ainda mais verossímil;
- Considerar as não idealidades da fase vapor através de um modelo para  $\phi$  para aumentar a precisão do equilíbrio termodinâmico;

- Criar um “plano experimental” completo para os parâmetros das análises de sensibilidade. Dessa forma, seria possível mapear de maneira mais abrangente os efeitos que estes possuem sobre o sistema;
- Efetuar um estudo econômico fictício que leve em consideração o consumo de reagentes, o valor de utilitários e do produto bem como o custo de purificação da fase em que este se encontra.

---

Referências  
bibliográficas

---

## REFERÊNCIAS

REGALADO-MENDEZ, A. *et al*, Biodiesel Production by Reactive Flash: A Numerical Simulation, **International Journal of Chemical Engineering**, 2016.

DAHIYA, A., Capítulo 2 - Introduction to biodiesel and glossary of terms, **Bioenergy (Second Edition)**, Academic Press, 2020, p. 45-49.

KISS, A. A. *et al*, Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides, **Energy & Fuels** 22<sup>a</sup> ed., p. 598-604, 2008.

CIOLKOSZ, D., Capítulo 37 - What's so different about biodiesel fuel?, editor: Anju Dahiya, **Bioenergy (Second Edition)**, Academic Press 2020, p. 739-744.

SOROUSH, E., BAHADORI, A., Capítulo Five - Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) Calculations, editora: Alireza Bahadori, **Fluid Phase Behavior for Conventional and Unconventional Oil and Gas Reservoirs**, Gulf Professional Publishing, 2017, p. 249-291.

SORENSEN, E., Capítulo 4 - Principles of Binary Distillation, editores: Andrzej Górak, Eva Sorensen, **Distillation**, Academic Press, 2014, p. 145-185.

ALVAREZ-RAMIREZ, J., Singular reactive flash dynamics, **Chemical Engineering and Processing** 69a ed., p. 119-125, 2013.

DANIELSKI, L., STRAGEVITCH, L., Capítulo 4 - Classical Models Part 2: Activity Coefficient Models and Applications, editores: Camila Gambini Pereira, **Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Engineering**, Academic Press, 2019, p. 103-162

KOHLMEIER, M., Conjugated linoleic acid, edição: Martin Kohlmeier, **In Food Science and Technology, Nutrient Metabolism**, Academic Press, 2003, p. 157-164.

GOMES DA SILVA, M., Modelagem e simulação de uma coluna de destilação para separação dos componentes reacionais do biodiesel em MATLAB, **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, Natal, 2015.

MUTHIA, R., JOBSON, M., KISS, A. A., Innovative mapping method for screening reactive distillation designs, editores: Anton A. Kiss, Edwin Zondervan, Richard Lakerveld, Leyla Özkan, **Computer Aided Chemical Engineering**, Elsevier, Volume 46, 2019, p. 739-744.

HEDDEN, R. G., Capítulo 12 - Bioheat, editor: Anju Dahiya, **Bioenergy (Second Edition)**, Academic Press, 2020, p. 223-244.

PRUSZKO, R., Capítulo 23 - Biodiesel production, editor: Anju Dahiya, **Bioenergy 2a ed.**, Academic Press, 2020, p. 491-514.

MCCARTHY, S. M., Jonathan H. Melman, Omar K. Reffell, Scott W. Gordon-Wylie, Capítulo 24 - Synthesis and partial characterization of biodiesel via base-catalyzed transesterification, edição: Anju Dahiya, **Bioenergy (Second Edition)**, Academic Press, 2020, p. 519-524,

PRESOTTO NUNES, S., Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil, **Departamento de Estudos Sócio-Econômicos Rurais**, n° 159, junho de 2007.

MAKAREVICIENE, V., SKORUPSKAITE, V., Capítulo 17 - Transesterification of microalgae for biodiesel production, editores: Angelo Basile, Francesco Dalena, Second and Third Generation of Feedstocks, **Elsevier**, 2019, p. 469-510.