



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

JEFFREY LEON PULIDO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA INTENSIFICADO DE SEPARAÇÃO
E REAÇÃO QUÍMICA COM APLICAÇÃO DE CONCEITOS DE
INTEGRAÇÃO INTERNA DE CALOR**

**DEVELOPMENT OF AN INTENSIFIED SEPARATION
AND CHEMICAL REACTION SYSTEM WITH APPLICATION OF INTERNAL
HEAT INTEGRATION CONCEPTS**

CAMPINAS
2019

JEFFREY LEON PULIDO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA INTENSIFICADO DE SEPARAÇÃO
E REAÇÃO QUÍMICA COM APLICAÇÃO DE CONCEITOS DE INTEGRAÇÃO
INTERNA DE CALOR**

**DEVELOPMENT OF AN INTENSIFIED SEPARATION
AND CHEMICAL REACTION SYSTEM WITH APPLICATION OF INTERNAL
HEAT INTEGRATION CONCEPTS**

*Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.*

*Thesis presented to the Faculty of Chemical
Engineering of the State University of
Campinas as part of the requirements to
obtain a Doctorate in Chemical Engineering*

Orientador: PROF. Dr. JOSÉ ROBERTO NUNHEZ

**ESTE TRABALHO CORRESPONDE
À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO
JEFFREY LEÓN PULIDO, E
ORIENTADA PELO PROF. DR.
JOSÉ ROBERTO NUNHEZ.**

**CAMPINAS
2019**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3603-286X>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

L553d León Pulido, Jeffrey, 1986-
Desenvolvimento de um sistema intensificado de separação e reação química com aplicação de conceitos de integração interna de calor / Jeffrey León Pulido. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: José Roberto Nunhez.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação. 2. Processos químicos. 3. Calor - Transferência. 4. Simulação. 5. Termoquímica. I. Nunhez, José Roberto, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of an intensified separation and chemical reaction system with application of internal heat integration concepts

Palavras-chave em inglês:

Distillation

Chemical processes

Heat - Transfer

Simulation

Thermochemistry

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

José Roberto Nunhez [Orientador]

Lucrecio Fábio dos Santos

Nicolas Spogis

Diener Volpin Ribeiro Fontoura

Antonio Carlos Luz Lisbôa

Data de defesa: 14-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de Aprovação da Defesa de Tese de Doutorado defendida por Jeffrey Leon Pulido aprovada em 14 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. José Roberto Nunhez

FEQ / UNICAMP

Dr. Nicolas Spogis

PUC / Campinas

Prof. Dr. Lucrécio Fábio dos Santos

Escola de Engenharia de Lorena-EEL / USP

Dr. Diener Volpin Ribeiro Fontoura

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa

FEQ / UNICAMP

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICO ESTE TRABALHO A MEUS AVÓS HIPOLITO PULIDO SOSA E NERY AVILLANEDA, A MEUS PAIS FRANCISCO LEÓN E YASMINE PULIDO, E A MINHA NAMORADA DIANA GARCIA POR SEREM AS PESSOAS RESPONSÁVEIS PELOS MOMENTOS MAIS FELIZES DA MINHA VIDA.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família: meus pais Jasmine Pulido e Francisco León; e a meus avós Nery Avillaneda e Robinson Avillaneda pelo carinho, confiança e por suas importantes contribuições em minha formação pessoal ao longo de minha vida.

A Diana Marcela Garcia por seu amor e compreensão durante este processo.

Ao Prof. Dr. Roberto Nunhez pela orientação, inspiração e apoio nesta etapa importante da minha vida.

Aos Prof. Dr. Maria Regina Wolf Maciel e Rubens Maciel Filho pelo tempo dedicado ao projeto.

A Rinaldo e Ingrid pela amizade, apoio e força durante todo o processo.

A Ivan David Santiago e Juliana Valencia pela disposição e apoio em todos os momentos.

Aos colegas do LDPS/LOPCA pela amizade, em especial a Arturo Quiroga, Leonardo Martínez, Aulus Binelli, Melvin Duran, Nadson Lima, Vicktor Cardenas, Lamia Zuñiga, Luisa F. Rios, Laura Plazas, Rodrigo Rezende e Evandro Stoffels.

Aos amigos e irmãos Julian Prada, Carlos Diaz, Orlando Lara, Paul Campoverde, Edney Henrique, Joel Mundele, John Casas, Camilo Predraza, Alexander García, Andres Cruz y Ruben Acosta.

Às pessoas que foram minha família e suporte sempre: Mara Silvia Moreira, William Marins Batista, Wesley Marins Batista, Waterloo Marins Batista.

A todos os que me acompanharam neste processo.

À UNICAMP pela formação e ao Brasil pelo acolhimento.

Cada dia é um bom momento para triunfar, não fica em pé, corre atrás, assim o destino seja desconhecido.

JLP

RESUMO

Atualmente, os processos químicos vêm sendo reinventados para aprimorar as técnicas de processamento, aumentar a eficiência e a miniaturização das operações unitárias. Essa corrente revolucionária é conhecida como Processos Intensificados (PI). Na Intensificação de Processos, os equipamentos tradicionais são reformulados, tornando-se mais flexíveis na performance, através da união de operações em um equipamento, resultando na diminuição do tamanho e do custo em relação aos processos convencionais. Essas tecnologias resultam em grande potencial para processos de separação e de reações químicas. Nos últimos anos, conceitos de integração interna de calor estão sendo aplicados a operações de separação como proposta de processo intensificado com o intuito de resolver necessidades de consumo energético e necessidades de equilíbrio. Assim, este projeto contempla o estudo do sistema de destilação reativa, tendo como foco principal a avaliação e a inclusão de conceitos de intensificação, visando a diminuição do consumo energético, por meio do aproveitamento do calor gerado através de arranjos internos no sistema. Para isso, foram desenvolvidos diferentes estudos termoquímicos e configurações de colunas reativas com incorporação de arranjos internos que permitam compreender a possibilidade de transferência de calor em sistemas reativos endotérmicos e exotérmicos, através do simulador Aspen Plus V9® na síntese de TAME e biodiesel. O trabalho é inovador, uma vez que desenvolve uma nova configuração de coluna de destilação reativa modificada com integração interna de calor rM-HIDiC suportada em conceitos do sistema de destilação reativa com integração interna de calor r-HIDiC. O desenvolvimento do sistema intensificado foi realizado através de técnicas de simulação computacional e projeto hidráulico do processo. A disponibilidade de energia no processo foi calculada mantendo-se o grau de pureza de 98% para o TAME e 95% para o biodiesel, atingindo uma redução no consumo energético de 28% e 18%, respectivamente, da rM-HIDiC em relação com a destilação reativa – RD.

Palavras Chave: Destilação Reativa, Intensificação de Processos, r-HIDiC, rM-HIDiC, Simulação.

ABSTRACT

Nowadays, chemical processes are being reinvented to improve processing techniques, increase efficiency and miniaturization of unit operations. This revolutionary process stream is known as Intensified Processes (PI). In Process Intensification, the traditional equipment is reformulated in the performance making it flexible and considering the union of operations in equipment, in the reduction of size and cost in relation to the conventional processes. These technologies result in a great potential for separation processes and chemical reactions. In recent years, concepts of internal heat integration are being applied to separation operations as an intensified process proposal in order to solve energy consumption and balance needs. Consequently, this project contemplates the study of the reactive distillation system, focusing on the evaluation and inclusion of intensification concepts, aiming at reducing the energy consumption of the system by using the heat generated through internal arrangements in the system. Therefore, different thermochemical studies and configurations of reactive columns were developed with the incorporation of internal arrangements to understand the possibility of heat transfer in reactive endothermic and exothermic systems using Aspen Plus V9® simulator in the TAME and Biodiesel synthesis. The work presents an innovation in the development of a new configuration of reactive distillation column modified with internal integration of heat rM-HIDiC supported in concepts of the reactive distillation system with internal heat integration r-HIDiC. The development of the intensified system was achieved using computer simulation techniques and hydraulic process design. The energy availability in the process was calculated maintaining 98% pure for TAME and 95% for Biodiesel, 28% and 18% of the reduction in energy consumption for rM-HIDiC relative to reactive distillation - RD.

Keywords: Reactive Distillation, Intensification Process, r-HIDiC, rM-HIDiC, Simulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1. Processos de conversão da biomassa na produção de biodiesel
- Figura 2. Diagrama geral de produção de biodiesel a partir de óleo vegetal
- Figura 3. Diagrama de processos convencionais para a produção de TAME (LUYBEN, 2008)
- Figura 4. Coluna de destilação convencional
- Figura 5. Configuração de coluna reativa
- Figura 6. Complexidade do projeto vs modelo matemático (Adaptado de: Reactive Distillation – status and future directions)
- Figura 7. Representação da coluna de destilação com integração interna de calor HiDiC
- Figura 8. Representação de estágio da coluna
- Figura 9. Benefícios da intensificação de processos
- Figura 10. Diagrama pressão de vapor vs temperatura dos componentes síntese do TAME
- Figura 11. Diagrama T-xy Metanol-2M1B a 4 bar (4,08 atm)
- Figura 12. Diagrama Ternário 1-Pentene, 2-Pentene e MEOH
- Figura 13. Diagrama GLYCEROL, METHYL-O e METHANOL
- Figura 14. Metodologia adotada para o design do processo
- Figura 15. Representação da estrutura de estudo das simulações
- Figura 16. Esquema de fluxo da coluna de destilação reativa
- Figura 17. Esquema de fluxo da coluna de destilação reativa com integração de energia r-HiDiC tradicional
- Figura 18. Esquema de fluxo da coluna de destilação reativa modificada com integração de energia rM-HiDiC
- Figura 19. Diagrama T-xy da mistura Metanol-Isopentano (GOMES; GOMES DA SILVA, 2012)
- Figura 20. Diagrama ternário esterificação e isomerização na reação do TAME
- Figura 21. Perfil de temperatura RD - TAME (LEON et al., 2011)
- Figura 22. Perfil de Concentrações na fase vapor RD – TAME

Figura 23. Perfil de Concentrações na fase Líquida RD – TAME

Figura 24. Perfil de Concentrações na fase líquida R-HIDiC – TAME (LEON et al., 2011)

Figura 25. Perfil de temperatura na unidade reativa S-3.0

Figura 26. Perfil de temperatura na unidade retificadora S-3.0

Figura 27. Perfil de fluxo de calor trocado na unidade reativa S-3.0

Figura 28. Perfil de fluxo de calor trocado na unidade retificadora S-3.0

Figura 29. Perfil de entalpia molar na unidade retificadora S-3.0

Figura 30. Perfil de entalpia molar na unidade reativa S-3.0

Figura 31. Fração molar do TAME na unidade reativa S-3.0

Figura 32. Fluxo molar do TAME na unidade retificadora S-3.0

Figura 33. Fração molar do TAME na unidade retificadora S-3.0

Figura 34. Fluxo molar do TAME na unidade retificadora S-3.0

Figura 35. Hidráulica da zona CS-1 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

Figura 36. Hidráulica da zona CS-2 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

Figura 37. Hidráulica da zona CS-3 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

Figura 38. Diagrama hidráulico do estágio 2 da zona CS-3 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

Figura 39. Diagrama hidráulico do estágio 6 da zona CS-3 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

Figura 40. Diagrama hidráulico do estágio 13 da zona CS-3 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

Figura 41. Perfil de temperatura na coluna reativa para o biodiesel

Figura 42. Perfil de fração molar na coluna reativa para o biodiesel

Figura 43. Perfil de entalpia na coluna reativa para o biodiesel

Figura 44. Perfil de fluxo molar na coluna reativa para o biodiesel

Figura 45. Diagrama da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Figura 46. Perfil de composições líquidas na coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Figura 47. Perfil do fluxo molar na coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Figura 48. Perfil de energia trocada na coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Figura 49. Perfil de temperatura na seção reativa da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Figura 50. Perfil de temperatura na seção de retificação da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Figura 51. Fração do metanol na seção de retificação da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Figura 52. Perfil de energia trocada na seção de retificação da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Figura 53. Perfil de entalpia na seção de retificação da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Figura 54. Fluxo molar na seção de retificação da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Figura 55. Diagrama hidráulico do estágio 6 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características do biodiesel

Tabela 2. Tecnologias para a produção de biodiesel

Tabela 3. Síntese das propostas em colunas HIDiC

Tabela 4. Métodos para a troca de calor entre as seções de retificação e esgotamento

Tabela 5. Propriedades dos componentes – Síntese do TAME

Tabela 6. Parâmetros de área e volume Modelo UNIFAC – Síntese do TAME

Tabela 7. Parâmetros binários Modelo UNIFAC – Síntese do TAME

Tabela 8. Estudo da temperatura azeotrópica da mistura a 1 ATM – Síntese do TAME

Tabela 9. Estudo azeotrópico da mistura a 1 ATM – Síntese do TAME

Tabela 10. Propriedades dos componentes – Síntese do biodiesel

Tabela 11. Parâmetros para estimativa da pressão de vapor da Equação de Antoine

Tabela 12. Parâmetros binários Modelo NRTL – Síntese de biodiesel

Tabela 13. Composição típica do C5

Tabela 14. Parâmetros da cinética e calor de reação

Tabela 15. Parâmetros da simulação das colunas de destilação RC e rM-HIDiC

Tabela 16. Processo simulador S-1.0

Tabela 17. Resultados da simulação do processo de produção de TAME S-1.0

Tabela 18. Parâmetros da simulação das colunas de destilação RC e r-HIDiC para produção de TAME

Tabela 19. Especificações do processo simulado TAME

Tabela 20. Análise azeotrópica da produção de TAME (Base molar)

Tabela 21. Análise de internos da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Tabela 22. Análise de internos por zonas da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Tabela 23. Condições da zona CS-1 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Tabela 24. Condições limites da zona CS-1 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Tabela 25. Condições da zona CS-2 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Tabela 26. Condições limites da zona CS-2 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Tabela 27. Condições da zona CS-3 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Tabela 28. Condições limites da zona CS-2 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Tabela 29. Parâmetros cinéticos do Biodiesel (Adaptado de Narvaez et al., 2007 e Aspen Plus Biodiesel Model)

Tabela 30. Composição do óleo de palma (Adaptado de Che Man et al., 2005 e Aspen Plus Biodiesel Model)

Tabela 31. Parâmetros da simulação das colunas RC e rM-HIDiC

Tabela 32. Hidráulica da seção rM-HIDiC

Tabela 33. Limites da hidráulica da seção rM-HIDiC

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDIIC: Coluna de Destilação com Integração Interna de Calor

HIDiC: Heat Integrated Distillation Column

SRV: Vaporização com Refluxo Secundário

r-HIDiC: reactive Heat Integrated Distillation Column

rM-HIDiC: Modified reactive Heat Integrated Distillation Column

TAME: Teramil Metil Éter

LISTA DE SÍMBOLOS

q_j	Taxa de fluxo de calor (J/s)
E_{max}	Eficiência termodinâmica máxima (-)
F	Fluxo de alimentação (mol/s)
H	Entalpia (J/mol)
P_{in}	Pressão na entrada do compressor (kPa)
P_{out}	Pressão na saída do compressor (kPa)
Q_{min}	Energia mínima requerida (J/s)
R	Constante universal dos gases (J/mol•K)
S	Entropia (J/mol•K)
T	Temperatura (K)
V	Fluxo no compressor (mol/s)
v_n	Fluxo de vapor no estágio
L_n	Fluxo de líquido no estágio
$W_{compressor}$	Trabalho do Compressor (J/s)
W_{min}	Trabalho mínimo para que a separação ocorra (J/s)
x_i	Fração molar do componente i (-)
$\Delta H_{vap,B}$	Entalpia de vaporização no produto de fundo (J/mol)
K	Relação entre os calores específicos, à pressão e volume constantes (-)
U	Coefficiente global de transferência de calor (W/m ² K)
A	Área de contato
g	Aceleração da gravidade (m/s ²)
L	Comprimento do tubo (m)
D	Diâmetro do tubo (m)
y	Fração molar do vapor
y_n	Fração molar do vapor no equilíbrio
n	Número do estágio total da coluna

Sumário

Capítulo 1 - Introdução.....	19
1.1 Introdução ao Projeto.....	19
1.2 Objetivos.....	22
1.2.1 Objetivo geral	22
1.2.2 Objetivos específicos.....	22
1.3 Problema.....	23
1.3.1 Justificativa.....	23
1.4 Metodologia da tese.....	24
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica	25
2.1 Biodiesel	25
2.1.1 Transesterificação e esterificação.....	26
2.1.2 Características do biodiesel.....	29
2.1.3 Variáveis do processo	31
2.2 TAME.....	34
2.2.1 Compostos oxigenados	35
2.2.2 Recuperação do metanol.....	36
2.2.3 Variáveis do processo	37
2.3 Separação e redução de energia	38
2.3.1 Processo de destilação reativa e não reativa.....	38
2.3.2 Modelagem matemática.....	47
2.3.3 Intensificação de processos.....	49
2.4 Simulação computacional	51
Capítulo 3 - Estudos termodinâmicos e termoquímicos	54
3.1 UNIFAC.....	55
3.2 UNIFAC - DMD	56
3.3 Parâmetros e componentes	57
3.3.1 Síntese do TAME.....	58
3.3.2 Síntese do biodiesel	65
3.3.3 Equilíbrio e energia disponível.....	68
Capítulo 4 - Metodologia	70
4.1 Esquema para o design do projeto.....	70
4.2 Estrutura das simulações	71
4.3 Projeto conceitual de coluna	74

Capítulo 5 - Resultados	77
5.1 Sistema TAME S-1.0 e S-3.0	77
5.1.1 Simulação TAME S-1.0.....	80
5.1.2 Simulação TAME S-3.0.....	87
5.1.3 Projeto hidráulico TAME S-3.0.....	94
5.2 Sistema biodiesel S-1.0 e S-3.0	101
5.2.1 Simulação biodiesel S-1.0	103
5.2.2 Simulação biodiesel S-3.0	106
5.2.3 Projeto hidráulico biodiesel S-3.0.....	111
Capítulo 6 - Conclusões e sugestões	113
6.1 Conclusões	113
6.2 Sugestões.....	116
Referências	118
Apêndices	133
Apêndice A – Metodologia do desenvolvimento da tese.....	133
Apêndice B – Óleos usados na produção de biodiesel.....	134
Apêndice C – Normalização ANP N°7, 2008 para o biodiesel	135
Apêndice D – Normalização europeia para o biodiesel	136
Apêndice E – Domínios e aplicações da intensificação de processos.....	137
Apêndice F – Ficha técnica dos componentes	138
Apêndice G – Propriedades dos componentes - Síntese de biodiesel.....	141
Apêndice H – Pacote PALM-OIL Aspen Plus V9®	143
Apêndice I – Componentes envolvidos no processo de produção de biodiesel.....	145

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Introdução ao Projeto

No mundo atual, as demandas referentes aos avanços do mercado impulsionaram uma transformação com relação a determinados processos químicos, no sentido de torná-los mais eficientes. Nesse contexto, a intensificação de processos, conhecida na literatura aberta como *Process Intensification – PI*, apresenta-se como alternativa para aproveitar de forma mais eficiente os recursos dos processos. Assim, o presente trabalho visa desenvolver um sistema e uma alternativa de reação e separação com aplicação de conceitos em aproveitamento da energia. A proposta de intensificação de processo foi desenvolvida por meio de modelagem matemática e uso de técnicas computacionais para dois sistemas de estudo (Sistemas endotérmico e exotérmico).

As operações de separação são amplamente usadas nas indústrias química e petroquímica, representando 3% do consumo da energia no mundo. As unidades destiladoras representam 95% das operações de separação. Durante a operação de separação, a necessidade energética no refeedor para aquecer o sistema e a posterior remoção energética no condensador para condensar os vapores tornam a operação pouco eficiente, por volta de 5 a 20% nas unidades convencionais.

Assim, a destilação é um dos processos com maior custo na indústria, sendo responsável por grande parte do consumo energético, acrescentando as perspectivas de intensificação desenvolvidas em diferentes trabalhos do PSE – *Process System Engineering* (VANAKI et al., 2012; WANG et al., 2017). Nesse contexto, o presente trabalho utiliza o conceito da coluna HIDiC – *Heat Integrated Distillation Column*, que descreve a estratégia de aproveitamento de energia em unidades destiladoras, em que a energia do sistema é aproveitada na obtenção de combustíveis alternativos e aditivos para gasolina, utilizando ainda os conceitos de Destilação Reativa (RD) e estudo de sistemas heterogêneos (MUTHIA et al., 2018; PRADANA et al., 2017) e o arranjo interno de acoplamento de coluna (NOVITA, 2017). Tais conceitos são aplicados para o desenvolvimento de uma nova

configuração para sistemas de reações químicas exotérmica e endotérmica (TAME e biodiesel).

Diferentes estudos relativos à obtenção de biocombustíveis e combustíveis (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018; MENG et al., 2018; CHEN et al., 2018) têm sido desenvolvidos nos últimos anos. Essas novas pesquisas são dirigidas ao estudo da combustão química, da cinética e do comportamento químico dos processos de obtenção (ZHANG et al., 2018). Nos processos de produção de biodiesel, a operação é constituída pela reação química, os componentes associados ao processo e as tecnologias e catalisadores que potencializam sua obtenção (AMBAT et al., 2018). No caso dos aditivos de gasolina, como o TAME, a obtenção pode ocorrer em diferentes unidades, aproveitando a energia (YAMAKI et al., 2018; MA et al., 2017).

A Intensificação de Processos (PI) está tradicionalmente ligada ao setor de processos de transformação e manufatura, relacionando-se principalmente à drástica diminuição do tamanho dos processos industriais, de modo a obter unidades modulares e compactas como fatores mais relevantes dessa nova tecnologia (XU et al., 2014; BALDEA; EDGAR, 2018). Segundo Xu e colaboradores (2014), com relação à Coluna de Destilação com Integração de Calor, estima-se em 50% o potencial de aproveitamento da energia. Assim, a concepção de novos equipamentos, técnicas de processamento, desenvolvimento de processos multifuncionais e microtecnologia que, comparados aos processos convencionais, oferecem uma melhoria substancial na manufatura, operação e processamentos químico e bioquímico (EMTIR et al., 2001; RIVAS et al., 2018; SCOTT, 2018; WANG et al., 2017) são relevantes na intensificação de processos.

Isso também se aplica para aditivos da gasolina, como o MTBE (Éter metil terc-butílico), o ETBE (Éter Etil Terc-Butílico), o Etilen Glicol, o Acetato de Metila e em processos que envolvem reações químicas (VAN WYK et al., 2018; HUANG et al., 2008; KAUR et al., 2017; WISUTWATTANA et al., 2017; TONG et al., 2014). De acordo com estudos do TAC (*Total Annual Cost*) relativos ao processo de destilação reativa e suas vantagens, houve uma diminuição de 6,56% em comparação com a coluna reativa convencional (GAO et al., 2014).

Assim, a produção do TAME como aditivo oxigenador da gasolina tem ganhado espaço no mercado, por ser uma opção ao uso do chumbo. Do mesmo modo, a produção do MTBE (Metil-terc-butil-éter) também vem sendo uma opção mais bem vista, devido à diminuição do impacto ambiental e ao atendimento às exigências legais. A combustão e a concentração do MTBE têm sido avaliadas experimentalmente, visando melhorar o rendimento e emissões em veículos (SCHIFTER et al., 2017). A obtenção do TAME em uma unidade de processamento múltipla foi desenvolvida através do simulador de processos Aspen Hysys®, incluindo um reator de fluxo pistom e uma coluna de destilação (RAMKISSON et al., 2014). Por outro lado, o processo de produção de biodiesel é realizado por meio de uma reação de transesterificação, em que álcoois alifáticos de cadeia curta reagem com triglicerídeos contidos em óleos vegetais e/o gorduras animais. O produto dessa reação consiste principalmente em uma mistura de ésteres de ácidos graxos, conhecido como biodiesel, e o subproduto gerado é o glicerol (KNOTHE; RAZON 2017).

O presente trabalho visou estabelecer condições de processo que garantam o sucesso da reação (endotérmica/exotérmica), o estudo do equilíbrio químico para favorecer os produtos em conversões elevadas, bem como o desenvolvimento da unidade intensificada de reação e separação com aproveitamento da energia por meio de simulação computacional.

Gaikwad e coautores (2014) avaliaram a combustão do biodiesel por meio da validação experimental da combustão no CFD. Além disso, outros importantes estudos relativos à microfluídica e ferramentas necessárias para o entendimento do projeto e otimização de usinas também já foram publicados (GARCIA et al., 2018). A esse respeito, efeitos dos fluxos da alimentação e do controle da temperatura, avaliando-se a transferência de massa e energia através de estudos da fluidodinâmica, sugerem a possibilidade de transferência (YU et al., 2015).

O desenvolvimento do sistema intensificado apresenta um acréscimo de resultados que permitem aprimorar alternativas relativas à diminuição do consumo energético em unidades de destilação, a implementação de sistemas de reação no processo de separação e, finalmente, o aproveitamento da energia associada ao processo, através de arranjos internos na unidade intensificada. Assim, foram

desenvolvidas diferentes configurações de coluna reativa, com a incorporação de arranjos internos na transferência de calor. Essas configurações foram realizadas por meio do simulador Aspen Plus V9®.

É importante ressaltar que esse tipo de configuração não é uma realidade nos simuladores comerciais atuais, bem como o sistema de intensificação (reação-separação-integração de calor). A coluna com aproveitamento da energia estruturada em duas seções, conhecida na literatura como *Heat Integrated Reactive Distillation Column* (HIDiC), foi desenvolvida para apresentar reação em uma unidade. Finalmente, uma nova unidade HIDiC reativa modificada foi desenvolvida como parte do sistema de reação e separação.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um sistema de reação e separação química com aplicação de conceitos de transferência de calor, através da simulação computacional de sistemas intensificados no software Aspen Plus®, representando o processo de transferência e disponibilidade energética, sendo este comparado à destilação reativa convencional (RD).

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são sintetizados nos tópicos a seguir:

- Desenvolver estudos termoquímicos e termodinâmicos em relação às reações envolvidas na síntese de TAME e biodiesel.
- Avaliar o comportamento de uma coluna de destilação reativa na síntese TAME e biodiesel.
- Descrever uma simulação de coluna integrada HIDiC e de destilação reativa (r-HIDiC) como configuração intensificada na produção de TAME e biodiesel.
- Especificar as condições de desenho do prato a partir do comportamento da transferência de calor e massa.

- Desenvolver um sistema intensificado de separação e reação química com integração interna de calor quando comparado ao projeto convencional.

1.3 Problema

A Destilação Reativa (RD) é usada na separação de misturas com pontos de ebulição próximos ou misturas com comportamento azeotrópico (TERRIL et al., 1985). A importância dessa unidade é a possibilidade de combinar a reação e a separação em um único equipamento, sendo usada em processos químicos como: transesterificação (DAVIES; JEFFREYS, 1973), oligomerização (CARRA et al., 1979), isomerização (GROSSER et al., 1994), hidrólise (WESTERTEP, 1992), alquilação (CARRA et al., 1979), acetilação (SMITH; HUDDLESTON, 1982; DEGARMO et al., 1992; SHOEMAKER, 1987; SMITH, 1995), esterificação (SUZUKI et al., 1971; ALEJSKI et al., 1989; SIMANDL; SVRCEK, 1991). Em particular, o grande consumo de energia envolvido no processo constitui um grande problema operacional e de custo, de modo que o entendimento do potencial de aproveitamento energético na destilação reativa é fundamental para o projeto conceitual de coluna de destilação reativa intensificada, além de atingir os requerimentos mínimos operacionais do processo. Com o intuito da integração da energia no sistema de destilação reativa, o conceito de coluna concêntrica com integração interna de calor HIDiC (LEÓN PULIDO, 2011) é usado como suporte para o desenvolvimento de novas possibilidades de aproveitamento, da quantificação e possibilidade de troca energética, sendo assim, proposto através de ferramentas computacionais, estratégias de trocas térmicas e configuração de colunas para aproveitar a energia disponível no sistema.

1.3.1 Justificativa

No caso dos processos de separação, existem dificuldades relacionadas à quantidade de energia usada no processo; enquanto para as reações químicas, a dificuldade consiste no fato de que ainda não há trabalhos em unidades intensificadas ou de troca térmica para o aproveitamento do calor. Embora a intensificação de processos apresente diferentes técnicas e configurações que

permitem diminuir o tamanho, este trabalho está principalmente voltado ao estudo do potencial de energia disponível em configurações convencionais, de forma que as condições do processo sejam intensificadas, sendo este o ponto de partida para o desenvolvimento de um sistema novo de separação e reação química termicamente acoplada. No caso particular do projeto, faz-se o uso de ferramentas computacionais, como o simulador Aspen Plus®, adequado ao estudo e desenvolvimento do sistema intensificado r-HiDiC e consecução do novo sistema rM-HiDiC pelo meio de técnicas computacionais. As condições de operação, estratégias para obtenção de produtos de elevada pureza e comportamento em relação ao arranjo interno das seções de esgotamento e retificação e hidráulica da nova unidade fazem parte dos resultados obtidos no projeto.

1.4 Metodologia da tese

A tese foi organizada por capítulos que abordam objetivos específicos:

- Capítulo 1 – Introdução.
- Capítulo 2 - Revisão bibliográfica.
- Capítulo 3 - Estudos termodinâmicos e termoquímicos.
- Capítulo 4 – Metodologia, descrevendo-se a simulação e a análise do processo intensificado.
- Capítulo 5 – Resultados, apresentando o desenvolvimento do novo sistema de separação e reação química da coluna rM-HiDiC.
- Capítulo 6 - Conclusões e sugestões.

Assim, a metodologia de pesquisa desenvolvida é explicativa, suportada por conceitos sobre a destilação reativa, a configuração HiDiC, a r-HiDiC para a construção do novo conceito de coluna rM-HiDiC. A esse respeito, um diagrama dos conceitos abordados sistematicamente é apresentado no Apêndice A.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica

A destilação é usada para separar 95% dos fluidos da indústria química e representa 3% do consumo da energia no mundo (SEGOVIA et al., 2006). Com relação à produção dos sistemas biodiesel e TAME e o processo de destilação reativa, as reações ocorrem em maior proporção na fase líquida ou em contato com sólidos catalíticos (SEADER; HENLEY, 2006). Assim, torna-se importante o estudo do conceito de integração interna de calor em colunas de destilação e finalmente uma análise das propostas de configurações de aproveitamento da energia, envolvendo a reação química e a destilação de maneira simultânea.

2.1 Biodiesel

O biodiesel é definido como um combustível líquido sintético, originário de matéria-prima renovável. De acordo com a *American Society for Testing Materials* (ASTM), esse combustível é constituído por mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivado de óleos vegetais ou gorduras. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) tem desenvolvido estudos com diretrizes para a armazenagem, manuseio e controle de qualidade (Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014). Outros estudos apresentaram resultados promissores com relação ao uso de fontes alternativas de óleos na produção do biodiesel, abrindo a possibilidade da geração de biocombustíveis como um campo promissor, além de novas aplicações e novas técnicas de obtenção e aproveitamento de resíduos (BRIGGS; PALLIGARNAI, 2008; NOOR et al., 2018; TUNTIWIWATTANAPUN; TONGCUMPOU, 2018; GOMES et al., 2018; AKKARAWATKHOOSITH et al., 2019).

Assim, devido à elevada quantidade de destilados intermediários de baixo preço no mercado, há grande interesse com relação à avaliação do desempenho do motor a diesel com combustíveis alternativos e renováveis, bem como simulações computacionais (PEREZ et al., 2015; RATHMAN et al., 2010). Atualmente, a preocupação com as emissões e os requerimentos das normativas são fatores

fundamentais para se buscar maior viabilidade dos combustíveis ambientalmente renováveis (HASAN; AVAMI, 2018).

De forma geral, o biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação, que consiste na reação de álcool em excesso com triglicerol para a formação de ésteres e glicerina (SELAIMIA et al., 2015). Essa reação pode ser acelerada por catalisadores ácidos, básicos, enzimáticos ou especiais (DENG et al., 2018). O processo de transesterificação é considerado o método mais eficaz para óleos vegetais, uma vez que apresenta praticidade e melhorias das propriedades para o uso como combustível (HUMPHREY et al., 1991).

2.1.1 Transesterificação e esterificação

O biodiesel pode ser produzido a partir de recursos renováveis, como gorduras e óleos de cozinha (BARROS, 1997). No contexto geral da reação, um mol de triglicerol reage com três mols de álcool (relação 3:1) para formar um mol de glicerol e três mols do éster alquílico do ácido graxo (BILGIN et al., 2015).

A reação ocorre em diferentes reatores, dentre os quais os sistemas mais conhecidos e utilizados são: o reator de agitação contínua em série (VASCONCELOS, 1999), o reator com ultrassom (LINNHOFF, 1993), reatores tubulares (GLENCHUR; GOVIND, 1987), reatores tubulares com agitação contínua (LANG, 1996), microrreatores (BRUGMA, 1937; BRUGMA, 1942), reator de fases líquida e gasosa a altas temperaturas (PETLYUK et al., 1965) e sistemas de coluna de destilação reativa (WOLFF; SKOGESTAD, 1995; HALVORSEN; SKOGESTAD, 1999). Também são importantes estudos referentes à fluidodinâmica computacional (CFD), voltados aos fenômenos da combustão, e estudo sobre efeitos como temperatura, pressão, álcool e relação de reagentes (GAURAV et al., 2014; SILITONGA et al., 2014).

A cinética da reação é considerada elementar quando a ordem da reação coincide com a molecularidade. Assim, a velocidade da reação, r_A , pode ser derivada diretamente da equação estequiométrica (Equação 2.1). Nessa equação elementar, k corresponde à constante cinética da reação, a e b , são os coeficientes

estequiométricos, e C_A e C_B correspondem às concentrações do reagente (SHAH, 2002), de modo que a reação elementar $aA + bB \rightarrow dD$ é dada pela equação:

$$-r_A = kC_A^a C_B^b \quad (2.1)$$

O estudo cinético da reação de transesterificação vem sendo desenvolvido por diferentes centros de pesquisa e autores no mundo (WRIGHT, 1949; SCHULTZ et al. 2002; ROMAGNOLI et al. 2018), discutindo-se o comportamento da reação, a oxidação, a velocidade de reação e condições de operação, do mesmo modo que em estudos voltados à relação do consumo de triglicerol, diglicerol e monoglicerol e da agitação em relação à taxa de reação de transesterificação.

A produção de biodiesel poder ser definida a partir de uma sequência de três passos. No primeiro passo, os triacilgliceróis são convertidos em digliceróis. No segundo, os digliceróis são convertidos em monoacilgliceróis. Finalmente, no terceiro passo, os digliceróis são convertidos em glicerol. Assim, o produto principal obtido consiste em uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) em cada uma destas reações (LE GOFF et al., 1996).

A conversão máxima depende das constantes de equilíbrio, geralmente para condições de temperaturas a 60°C (RIVERO, 2001). A transesterificação normalmente acontece a uma temperatura próxima ao ponto de ebulição do álcool, sob uma pressão ligeiramente maior que a atmosférica no estado líquido, geralmente em presença de um catalisador, que pode ser ácido, básico, ou uma enzima (LAVÈN, 2010).

A transesterificação é uma reação catalisada na produção de biodiesel, em que, na presença de álcool, os triglicerídeos são transformados em alquil ésteres e glicerol como subproduto (FUKUDA et al., 2001; ZHANG, 2003; WRING, 1994). A estrutura base é apresentada a seguir na Equação 2.2:



A forma mais comum de obtenção de biodiesel é a transesterificação

básica ou alcoólise dos triglicerídeos (TGs), que ocorre em elevadas velocidades de reação e baixas temperaturas. Geralmente, o metanol em excesso é misturado aos triglicerídeos na presença de hidróxido de sódio ou metóxido de sódio. A conversão ao biodiesel é favorecida na reação 6:1 de metanol: óleo (FREEDMAN et al., 1998).

A reação de transesterificação acontece em etapas. Inicialmente os triglicerídeos (TG) são convertidos a diglicerídios (DG), seguidamente a monoglicerídios e posteriormente a ésteres e glicerol de acordo às Equações 2.3; 2.4 e 2.5.



O excesso do etanol pode gerar complicações na separação do glicerol, mas fora da relação molar, podem ser encontradas conversões menores (FREEDMAN et al., 1998). A transesterificação gera glicerina como subproduto, sendo necessário utilizar óleo refinado e matérias primas com elevados conteúdos de ácidos graxos para se atingir a qualidade desejada do biodiesel.

A reação de esterificação de ácidos graxos com álcoois de baixo peso molecular é outra rota de obtenção do biodiesel. Essa reação é mais rápida, comparada com a transesterificação de triglicerídeos, devido à alta solubilidade dos ácidos graxos em álcool, consistindo em uma reação de um único passo (FUKUDA et al., 2001; ZHANG, 2003):



A esterificação utiliza catalisadores líquidos e sólidos. O ácido sulfúrico e hidrosulfúrico são amplamente usados como catalisadores líquidos a temperaturas de 20 a 60°C. Assim, a velocidade da reação ocorre em função da quantidade de catalisador utilizado e da concentração do ácido oleico inicial (FREEDMAN et al., 1998; WOODS, 2008).

2.1.2 Características do biodiesel

Durante o processo de produção convencional, o óleo é misturado com hidróxidos de sódio ou potássio e um álcool. Os produtos obtidos a partir da reação são ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerol como subproduto (XUAN et al., 2008; CAO et al., 2008). Com relação às reações de esterificação e transesterificação na produção de biodiesel, há algumas alternativas para a conversão, como por exemplo, partindo-se da biomassa como matéria-prima (Fig. 1):

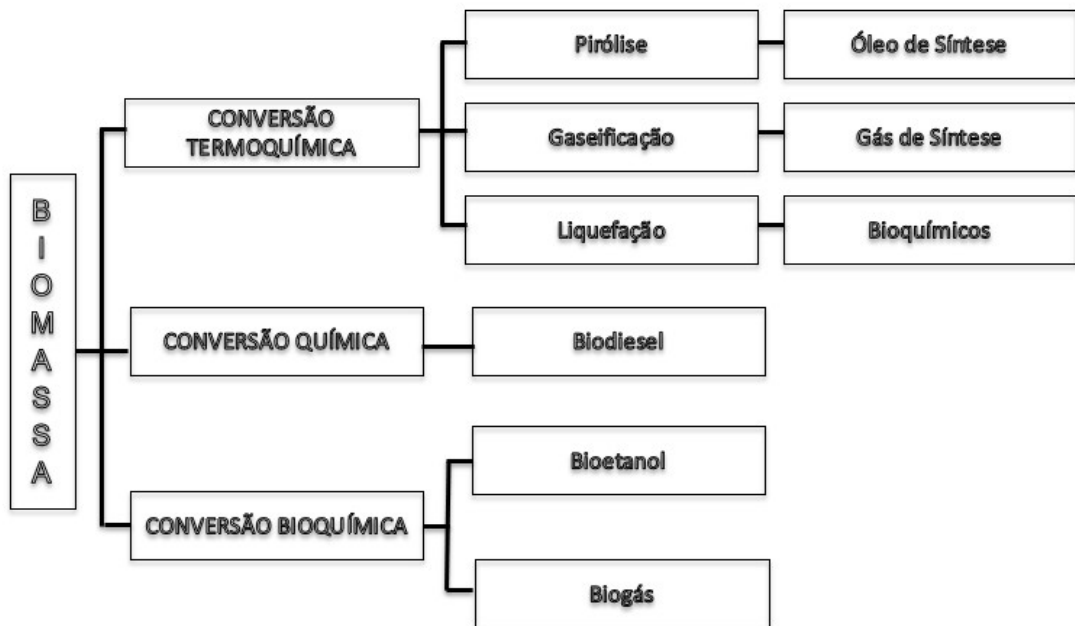


Figura 1. Processos de conversão da biomassa na produção de biodiesel

Atualmente, a necessidade de combustíveis alternativos torna o biodiesel um produto de grande interesse, no entanto, a produção a partir de matéria-prima de óleos vegetais não é suficiente (CHUAH, 2017). Contudo, de acordo com as características do biodiesel (Tabela 1), esse combustível é indicado para a maioria dos equipamentos movidos a diesel, diminuindo a emissão de gases, além de apresentar outras vantagens ambientais, como o fato de ser biodegradável e não tóxico (DEMIRBAS, 2009). O biodiesel pode ser uma solução quando se considera o balanço entre produção agrícola, meio ambiente e obtenção de lucros econômicos.

Tabela 1. Características do biodiesel.

Nome químico	Éster (m)etílico de ácido graxo
--------------	---------------------------------

Intervalo da fórmula química	C ₁₄ –C ₂₄ (m)etil éster ou C _{15–25} H _{28–48} O ₂ 3,3
Intervalo de viscosidade cinemática (mm ² /s a 313 K)	- 5,2
Intervalo de densidade (kg/m ³ a 288 K)	860 - 894
Intervalo do ponto de ebulição (K)	> 475
Intervalo do ponto de fulgor (K)	420 – 450
Intervalo de destilação (K)	470 – 600
Pressão de vapor (mmHg a 295 K)	< 5
Solubilidade em água/Aparência física/Odor/Biodegradabilidade/Reatividade	Insolúvel em água/De amarelo claro a escuro, líquido límpido/Odor levemente azedo/semelhante a sabão/Mais biodegradável que o diesel de petróleo/Estável, mas deve-se evitar o contato com agentes oxidantes fortes.

Fonte: Adaptado de Demirbas (2009)

O biodiesel pode ser obtido por diferentes caminhos, transesterificação ou esterificação, a partir de óleo vegetal, conforme apresentado na Figura 2 a seguir:

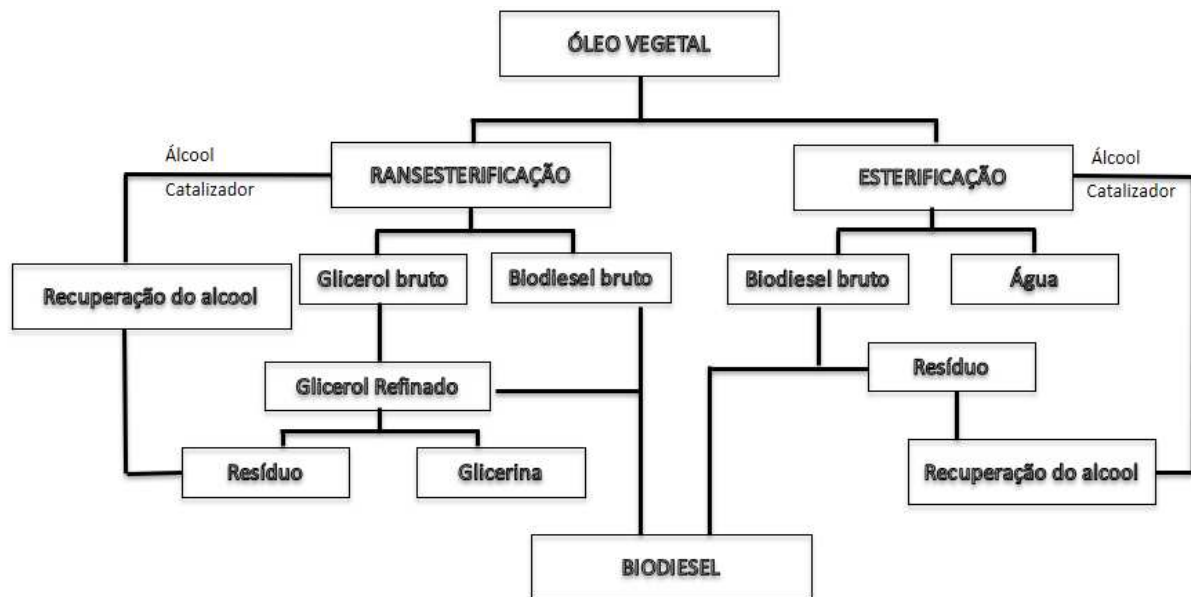


Figura 2. Diagrama geral de produção de biodiesel a partir de óleo vegetal

Os óleos vegetais constituem a principal matéria-prima para a produção do biodiesel (DEMIRBAS, 2005). Assim, a definição química de ácidos graxos com álcool, o grau de saturação e longitude alteram as propriedades físicas do componente. Entre os óleos mais usados na produção de biodiesel temos os óleos de canola, girassol e palma. Também podem ser utilizados óleos e gorduras animais, apresentados Apêndice B.

O trabalho suporta os parâmetros cinéticos do óleo de palma publicados

na literatura aberta e disponibilizados por *Aspen Plus Biodiesel Model V7 Copyright © 2008 by Aspen Technology*. Esse estudo descreve o modelo de processo para óleo vegetal em produção de catálise com álcali. Os diferentes ácidos graxos, como mistura de triglicerídeos, são definidos segundo o conceito de Hui (2005), enquanto no caso da composição do óleo de palma foi utilizado o conceito proposto por Che Man e colaboradores (1999).

Devido ao crescente uso do biodiesel na agricultura, foram criados regulamentos e legislações para garantir a qualidade de sua produção. Dessa forma, organizações em todo o mundo têm estabelecido propriedades claras para determinar as condições do biodiesel comercial, de acordo com a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Brasil) e com o CEN (*European Committee for Standardization*), que podem ser consultadas no Apêndice C.

Nas anotações da normalização – ANP N°7 2008 (Apêndice D) – são descritas as características da mistura: (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio; (2) o limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador; (3) quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

2.1.3 Variáveis do processo

Existem diferentes fatores que afetam os processos químicos e que influenciam na qualidade e no rendimento do biodiesel, como por exemplo, o tipo de álcool, a relação entre a quantidade de catalisador e óleo, a relação entre óleo e álcool, a quantidade do catalisador, a temperatura da reação e a agitação (BERCHMANS et al., 2008; GERPEN, 2005). As condições de operação para diferentes tecnologias na produção do biodiesel são apresentadas na Tabela 2, a seguir:

Tabela 2. Tecnologias para a produção de biodiesel

Variável	Catálise Alcalina	Catálise Enzimática (Lípase)	Álcool Supercrítico	Catálise Ácida
Temperatura da reação (K)	333 - 343	303 - 313	512 - 658	328 - 353

Ácidos graxos livres na MP*	Produtos saponificados	Ésteres metílicos	Ésteres	Ésteres
Água na MP*	Interfere na reação	Não tem influência	-	Interfere na reação
Rendimento Ésteres	Normal	Alta	Boa	Normal
Recuperação de Glicerol	Difícil	Fácil	-	Difícil
Purificação dos Ésteres Metílicos	Lavagem	Nenhuma	-	Lavagem

Fonte: Adaptado de SHARMA et al. (2008). *MP =Matéria-prima

Algumas variáveis que modificam o comportamento do processo são:

Razão Óleo:Álcool

A eficiência na produção do biodiesel é afetada pela razão entre óleo e álcool, sendo que a conversão é definida como o rendimento do processo. De forma geral, a razão entre o álcool e os triglicerídeos é de 2:1, embora o excesso de álcool, na razão 3:1, garanta uma reação mais rápida (RAMOS et al., 2009).

Sharma e coautores (2008) estudaram a transesterificação em dois passos, encontrando uma razão de 8:1 para experimentos desenvolvidos com catálise ácida e de 9:1 para experimentos com catálise alcalina, no caso da produção de biodiesel a partir do óleo de semente de laranja. Outros experimentos representaram relações de 6:1 durante o processo de esterificação ácida e 12:1 para a esterificação alcalina (MEHER et al., 2006), enquanto outros ainda sugerem 18:1 para a esterificação ácida e 6:1 para a esterificação alcalina (VELJKOVIC et al., 2009). Assim, uma relação equilibrada do álcool deve ser estabelecida para quebrar as ligações entre glicerina e ácido graxo.

Efeitos da temperatura

Estudos relativos à temperatura da operação têm sido desenvolvidos para avaliar o rendimento da reação. Demirbas (2005) apresentou o uso do álcool supercrítico, em condições de temperatura e pressão respectivamente de 512,2°K e 8,1 MPa e de 516, 2°K e 6,4 MPa, sendo que abaixo dessas condições, o álcool é considerado subcrítico.

Utilizando-se óleo de mamona e o catalisador metóxido de sódio na reação de transesterificação, a temperatura ótima para a reação foi de 40°C. Em temperaturas superiores a essa, ocorre a reação inversa, diminuindo o rendimento.

A 60°C, o éster metílico se solidifica devido à ocorrência de 3,7% m/m de sabão, tornando impossível a purificação por adsorção (CANOIRA et al., 2010).

Efeitos da agitação

A agitação proporciona efeitos importantes na produção do biodiesel, de modo que uma agitação baixa gera reações incompletas. Meher e colaboradores (2006) desenvolveram experimentos para as condições de 180, 360 e 600 revoluções por minuto (rpm) e encontraram que para 180 rpm, a reação foi incompleta. Por outro lado, em situações ainda de baixa agitação, como 300 rpm, a reação de conversão do óleo em biodiesel chegou a apenas 52%, enquanto a 600 rpm, a reação foi de 80% (SHARMA et al., 2008).

Efeitos do catalisador

A geração de garantias para a reação inicia com a disposição de sítios ativos para que aconteça, porém a quantidade de catalisador também é importante. Assim, a origem do óleo descreve uma relação significativa na reação (SAHOO et al., 2009). A velocidade da reação de transesterificação aumenta quando a quantidade de catalisador (CaO) é elevada consideravelmente de 0,3 % para 3%, para condições de 525°K e 24 Mpa, na conversão em éster metílico do óleo de girassol. Para aumentos dos catalisadores a valores superiores a 5%, no entanto, a velocidade da reação não é favorecida (DEMIRBAS, 2009; SANLI; CANAKCI, 2008).

Componentes do óleo vegetal

A composição do óleo é importante na produção do biodiesel. De modo geral, o óleo vegetal é composto por triglicerídeos (TG). Na presente pesquisa, estudamos o óleo de palma, de acordo com o que foi proposto por Tsai e coautores (2014). Essa escolha justifica-se pelo fato de que o óleo de palma favorece a produção de biodiesel, devido à elevada proporção de triglicerídeos e diglicerídeos em sua composição (94,8% e 5,2%, respectivamente).

2.2 TAME

O TAME (Teramil Metil Éter) atua como aditivo oxigenador da gasolina, ou seja, provê mais oxigênio para o processo de combustão, melhorando o rendimento mecânico do veículo e reduzindo emissões de CO, uma vez que favorece a combustão completa (AL-ARFAJ; LUYBEN, 2004). A forma mais comum de síntese do TAME é dada pela reação com metanol e uma mistura de nafta. A mistura de hidrocarbonetos líquidos vem dos condensados do gás natural ou unidades de destilação de petróleo (BRANDENBURG, 2018).

A síntese é composta por três reações principais, que acontecem na fase líquida. Inicialmente, tem-se a reação 2.7, que consiste na combinação de metanol (MeOH) e 2-metil-1-buteno (2M1B). Em segundo lugar, ocorre a reação 2.8, gerada pela combinação de metanol e 2-metil-2-buteno (2M2B). Finalmente, ocorre a reação 2.9, de isomerização do 2-metil-1-buteno, em uma unidade de processo conforme mostra Figura 3:

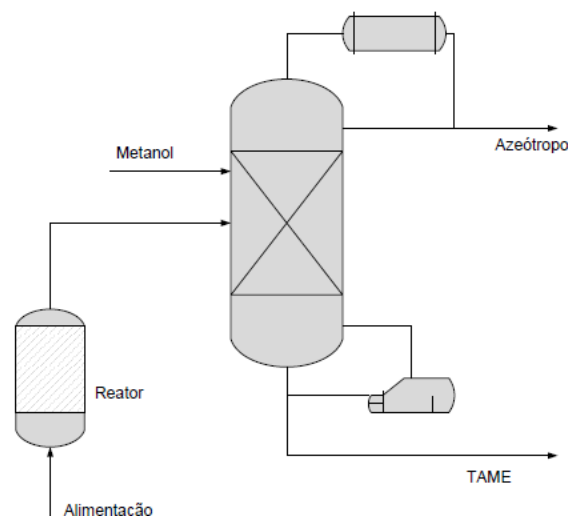


Figura 3. Diagrama de processos convencionais para a produção de TAME (LUYBEN, 2008)

No presente trabalho, a cinética utilizada corresponde à apresentada por Luyben (2005) para a produção de TAME. Outros processos envolvem catálise suportada em resinas de intercâmbio-iônico e modificações de carvão ativado na produção do TAME (RECHNIA et al., 2015).

A síntese do TAME é composta por duas reações de esterificação, em que o metanol (MeOH) reage com dois isoamilenos: o 2-metil-1-buteno (2M1B) e 2-metil- 2-buteno (2M2B). Ocorre ainda uma reação paralela de isomerização dos isoamilenos. Assim, as reações envolvidas no processo são:



A reação de isomerização que ocorre paralelamente é dada pela alimentação dos isoamilenos, através de uma mistura de hidrocarbonetos, como produto da unidade de craqueamento catalítico (FCC). Além de 2M1B e 2M2B, a corrente de isoamilenos (conhecida como C5) ainda contém n-Pentano, i-Pentano, 1-Penteno e 2-Penteno, componentes que não participam das reações de síntese e que são inertes no processo.

Além disso, o metanol é alimentado em excesso e embora ocorra uma alta conversão dos reagentes, ele não é totalmente convertido. Portanto, o produto de interesse encontra-se misturado a diversos outros componentes, havendo a necessidade de um processo posterior de separação e purificação. Na indústria, a utilização de um pré-reator na primeira etapa do processo antecedendo a coluna de destilação reativa é responsável pela conversão.

2.2.1 Compostos oxigenados

Os compostos oxigenados são componentes que favorecem a reação de combustão, sendo adicionados à gasolina para proporcionar uma elevação da octanagem, propriedade fundamental para o bom desempenho do motor. Na metade da década de 1920, os compostos oxigenados misturados à gasolina passaram a gerar uma mistura de maior qualidade, proporcionando uma elevada octanagem, o que fez com que esses compostos fossem destacados como componentes de valor nas formulações. Com a crise do preço do petróleo em 1970, houve uma expansão da utilização desses compostos oxigenados (UNZELMAN et al., 1972).

Atualmente, éteres e álcoois são usados em diversos percentuais na gasolina (geralmente entre 1% a 20% de concentração em volume). Entre os álcoois

mais conhecidos utilizados, encontram-se o metanol, o etanol e o isopropanol. Dos éteres, podem ser citados o MTBE, o ETBE, o TAME e o TAEE, entre outros. Na União Europeia e nos EUA, já existem algumas indústrias produtoras de TAME, obtendo-se o tercamil álcool (TAA), o que pode ocorrer devido à presença de água em algum dos reagentes (KIVIRANTA-PAKKONEN et al., 1998). A obtenção do TAME é dada pela reação através do metanol, adicionado aos dois iso-amilenos 2M1B e 2M2B.

2.2.2 Recuperação do metanol

O processo de recuperação do metanol consiste no reaproveitamento desse álcool através de uma corrente de reciclagem. Quando uma mistura, em proporção específica dos componentes, tem o ponto máximo de temperatura em que não se consegue atingir maior concentração, tem-se um ponto de azeótropo. A ocorrência de azeótropos nas indústrias química e petroquímica é um fato relativamente comum, pois a mistura pode ser sensível a perturbações que tornam o processo instável, comprometendo a qualidade do produto final (PERIOTO, 1998).

A destilação convencional apresenta limitações nos processos que envolvem misturas especiais, em virtude do ponto de ebulição constante da mistura. Outros processos são usados para atingir as necessidades de separação, como a extração líquido-líquido ou destilação extrativa, técnicas de separação que usam solventes, o que pode causar certas modificações em propriedades termoquímicas, como a volatilidade dos componentes (CALIXTO et al., 2010).

Estudos sobre o diagrama T-xy para misturas binárias de isopentano e metanol às pressões de 2, 4 e 10 bares sugerem comportamentos diferentes quanto à separação no sistema (LEÓN PULIDO et al., 2011). Quando a pressão do sistema decresce, o ponto de azeotropia se desloca para a direita, indicando que a composição de metanol no azeótropo é reduzida com a diminuição da pressão de operação.

2.2.3 Variáveis do processo

Densidade

As qualidades dos produtos derivados do petróleo são estudadas a partir de suas propriedades físicas. A gasolina é composta por hidrocarbonetos de baixo peso molecular, moléculas entre quatro e sete carbonos (densidade entre 0.735 e 0.740). Em outros casos, possuem entre oito e 12 carbonos (densidade 0.770), sendo considerada gasolina pesada. Essa propriedade é fundamental para o comportamento do combustível no motor, sendo um importante indicador da volatilidade.

Volatilidade

A volatilidade consiste na tendência do composto a se vaporizar, constituindo uma propriedade importante que pode afetar a eficiência do combustível. Assim, deve-se evitar o chamado fechamento do vapor (*vapor lock*), dificultando a passagem do combustível e diluição do óleo de motor (Norma ASTM D 86 / norma INEN 926).

Pressão de vapor

A pressão de vapor encontra-se diretamente relacionada à temperatura do processo e é medida por meio de ensaios normalizados que reportam a pressão de vapor, também conhecida na literatura como pressão de vapor. A pressão de vapor é definida como a força por unidade de área exercida sobre as paredes de um recipiente fechado por a porção vaporizada de líquido (norma ASTM D 323 / norma INEN 928).

Relação líquido-vapor

A relação líquido-vapor é definida como a relação entre o volume da amostra líquida e sua proporção de vapor, sendo constante a proporção entre a fração do líquido e vapor (norma ASTM O 2533 / norma INEN 932). Em aplicações

de combustão, a prova de relação de líquido-vapor visa identificar a tendência da gasolina a produzir o fechamento de vapor.

2.3 Separação e redução de energia

Diferentes técnicas de separação são usadas em diversos processos industriais, apresentando vantagens e desvantagens em relação à mistura de estudo. A seguir, apresenta-se uma breve descrição de alguns métodos de separação, destilação reativa e aproveitamento energético.

2.3.1 Processo de destilação reativa e não reativa

A destilação é um dos processos mais antigos da engenharia química. O conceito de estágio aplica-se à estrutura da coluna de destilação. O equilíbrio líquido-vapor entre fluxos de massa e energia, que ocorre no interior da coluna de destilação, e o equilíbrio no estágio representam uma unidade destiladora.

A destilação reativa (RD) apresenta uma vantagem técnica na remoção contínua dos componentes e na reação dos produtos. Os equipamentos mais comuns permitem que a reação e a separação ocorram de maneira simultânea, sendo o sistema dividido em três regiões (reativa, de retificação e de esgotamento) ao longo do equipamento (MERCADO, 2008; HOLLAND, 1981; KING, 1980; KRISHNAMURTHY, 1985; ROUSSEAU, 1987). Conseqüentemente, o sistema é considerado híbrido quando a reação necessita de catálise, sendo heterogênea, ou seja, apenas alguns estágios são recheados com catalisador. Na seção reativa, os reagentes são convertidos em produtos e a separação também pode ocorrer através da destilação. Já as seções de retificação e esgotamento encontram-se em função dos pontos de bolha dos reagentes e produtos, para fazer a remoção de subprodutos e reciclagem de reagentes (TAYLOR; KRISHNA, 1993; DRICKAMER; BRADFORD, 1943; HO, 2010).

A RD enquadra-se nos chamados “processos intensificados” (KEIL, 2007; REAY et al., 2008; O’CONNELL, 1946; PESCARINI, 1996), conceito que se refere às tecnologias que substituem equipamentos de grandes dimensões, com alto consumo de energia, pouco eficientes e que envolvem múltiplas operações por

outros mais baratos e compostos por menos unidades, sendo que o conceito se aplica a novos equipamentos, como novas técnicas de processamento (REIS, 2006; LEE; DUDUKOVIC, 1998; LEWIS, 1922). Além disso, os processos intensificados mostram-se economicamente mais viáveis e de melhor controle quando comparados aos processos produzidos pelos equipamentos mais antigos. A intensificação de processos encontra-se fortemente ancorada no desenvolvimento sustentável e de caráter inovador, visando melhorias nas empresas, principalmente em áreas como custo, compactação, segurança, controlabilidade, competitividade e boa imagem (REIS, 2006).

A destilação reativa apresenta diferentes possibilidades de processamento, gerando combinações com outros processos como absorção, adsorção, extração, catalisação e separação por membrana. Assim como em muitos reatores, os produtos são removidos diretamente através de uma separação básica (FRESHWATER, 1951; SUNDMACHER; KIENLE, 2003; RÉV, 2001). De forma geral, o objetivo da reação é a conversão total dos reagentes, apresentando um excesso dos reagentes para corresponder à seletividade (BLAGOV et al., 2000).

A separação de misturas que envolvem azeótropos e isômeros é realizada através de solventes, que em alguns casos podem ser muito custosos ou podem contaminar o produto (PILAVACHI et al., 1997). Alguns estudos mostram que a destilação reativa pode ser um processo que diminui o número de conexões entre equipamentos, minimizando o risco de emissões de gases por vazamentos e reduzindo o uso de energia (HARMSEN, 2007), ainda que o calor seja utilizado na evaporação, resultando em altas taxas de reação. Assim, algumas desvantagens do processo são a necessidade de volatilidade compatível entre reagentes para manter altas concentrações, elevados volumes para reações com elevado tempo de residência e projeção de altas taxas de fluxo em colunas empacotadas (TAYLOR; KRISHNA, 2000). Uma vez que a síntese e operabilidade do processo de destilação são complexos e apresentam diversas variáveis que precisam ser controladas, a simulação computacional constitui uma importante ferramenta para o estudo do equipamento (CHEN et al., 2000).

Destilação convencional

A destilação convencional parte do princípio de separação de misturas que podem ser concentradas a partir do conceito do ponto de ebulição. O ponto do processo em que é introduzida a matéria-prima é conhecido como o estágio de alimentação. Esse estágio divide a coluna em duas seções (retificação e esgotamento). A seção de retificação é a seção superior da coluna, enquanto a de esgotamento encontra-se na parte do fundo da coluna. Os produtos obtidos a partir de uma coluna convencional ocorrem no topo e no fundo. Na configuração da coluna convencional, utiliza-se grande quantidade de energia no refeedor para evaporar uma fração do fluido líquido, enquanto no topo, a energia disponível no fluido vapor é extraída através do condensador. Parte do produto obtido no topo é condensada e devolvida à coluna, para aumentar a concentração do topo. Na Figura 4, encontra-se um esquema da coluna de destilação convencional, em que as frações de vapor e líquido interagem ao longo da coluna, dadas pelo equilíbrio presente nos estágios da coluna.

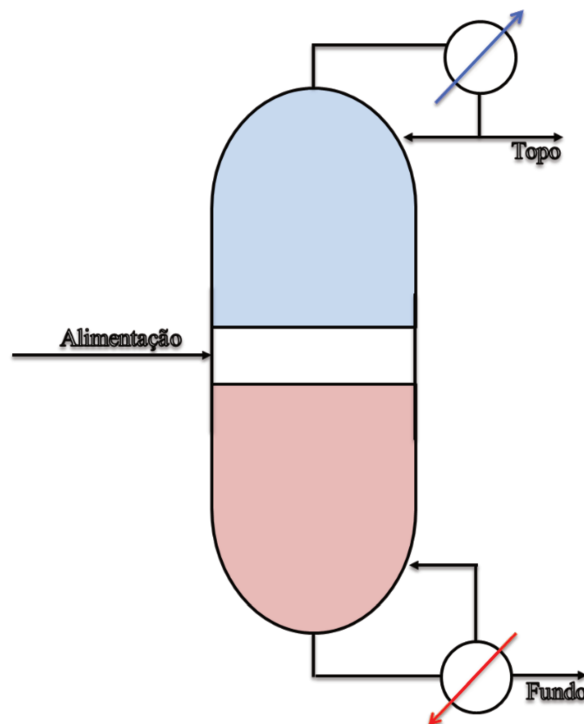


Figura 4. Coluna de destilação convencional

O perfil de temperaturas e queda de pressão acontece ao longo da coluna em função do equilíbrio entre os componentes e as fases líquida e de vapor. O topo

da coluna geralmente apresenta uma menor temperatura do ponto de ebulição do componente, enquanto no fundo, a temperatura do ponto de ebulição do componente é maior. O desenvolvimento do conceito de configuração concêntrica (relação entre seção de retificação e esgotamento) estudado nesta tese propõe uma alternativa para aproveitamento do calor, abrangendo, além da modificação da estrutura convencional, a inclusão da reação química no mesmo equipamento.

Destilação reativa

A coluna de destilação reativa é composta pelas mesmas seções que a convencional (retificação e esgotamento), mas a reação química ocorre no interior da coluna destiladora. O processo reativo pode acontecer ao longo de uma seção da coluna, porém utilizando diferentes estratégias de alimentação como alimentação em um único prato ou em dois pratos diferentes. A seguir, é apresentado um esquema simplificado da coluna de destilação reativa (Fig. 5).

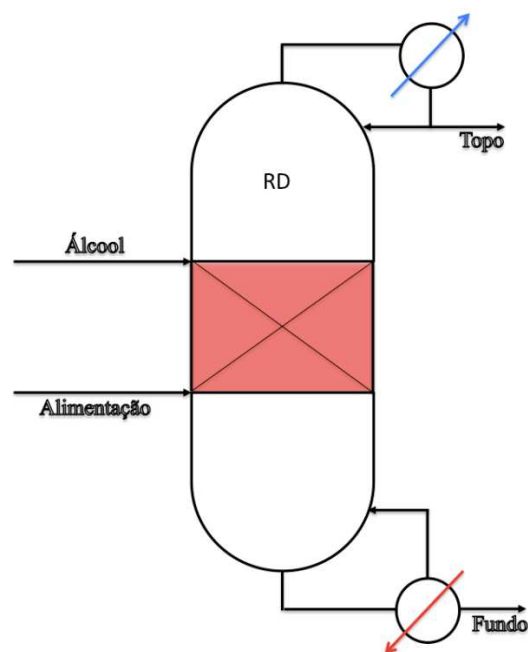


Figura 5. Configuração de coluna reativa

As condições que favorecem a reação química em colunas de destilação reativa são:

- Reações com taxas de reação significativas;
- Reações reversíveis;

- Calores de reação significativos;
- Misturas de isômeros ou solventes seletivos;
- Pontos de ebulição do solvente superior ao do componente menos volátil.

Na destilação reativa (RD), a reação pode acontecer em alguns ou em todos os estágios da coluna, em função das condições de operação e das características da reação. A reação é frequentemente provocada pela introdução deliberada de um solvente reativo, que reage com um dos componentes da mistura presente no interior da coluna. Esse contato permite a formação do produto e, ao mesmo tempo, sua remoção no mesmo equipamento (HALVORSEN; SKOGESTAD, 1999).

A seguir, são apresentadas algumas vantagens referentes ao uso da destilação reativa em comparação com o sistema de reator seguido da separação:

- Melhor seletividade;
- Conversão dos reagentes próxima de 100%;
- Menor concorrência de azeótropos;
- Redução da formação de produtos não desejáveis;
- Aproveitamento do calor de reação;
- Uso de reagentes e produtos com baixas volatilidades;
- Tempo de residência;
- Dificuldade de implementação para grandes vazões;
- Uso de condições semelhantes para as operações das seções reativa e não reativa.

Reações como esterificação, hidrólise, transesterificação, entre outras, podem ser realizadas mediante destilação reativa (DOHERTY, 1992), que pode ser usada para reações limitadas pelo equilíbrio das reações. A integração dos processos em unidades multifuncionais é aplicada nas áreas de desenvolvimento de processos de separação (SADER, 1978,1980; ASO et al., 1996, 1998; NAKAIWA et al., 1997, 2000).

A maioria das aplicações industriais da destilação reativa encontra-se no campo das esterificações. Os processos são considerados híbridos, combinando

seções reativas e não reativas em uma única unidade (NAKAIWA et al., 2001; NAITO et al., 2000; RIJKE et al., 2006; HANSELDEN, 1958). Atualmente, a destilação reativa vem recebendo maior atenção e tem sido amplamente utilizada, devido às vantagens sobre os processos convencionais (FLOWER; JACKSON, 1964; AGUIRRE et al., 1997). Uma das mais importantes vantagens da destilação reativa consiste nas altas conversões controladas pelo equilíbrio. Além disso, a integração entre reação e separação reduz custos de operação e instalação, o representa um importante incentivo para a indústria (DE KOIER et al., 2002).

Um fator importante da destilação reativa consiste na necessidade de uma correspondência entre as temperaturas favoráveis para a reação e para a separação. A temperatura da coluna de destilação reativa é definida pelo equilíbrio líquido-vapor e pelas composições no prato. Se as temperaturas são baixas e produzem baixas taxas de reação, maiores “*holdups*” serão requeridos. Além disto, altas temperaturas também podem promover reações indesejáveis.

No presente trabalho, os conceitos da coluna convencional e de destilação reativa são usados para ser inseridos posteriormente em aplicações de transferência de calor para o aproveitamento da energia. As configurações foram desenvolvidas através do simulador Aspen Plus V9®, incluindo a reação química em determinados lugares da coluna e entre seções do novo conceito rM-HIDiC.

Destilação reativa com integração interna de calor

A modificação na coluna reativa convencional é basicamente representada na configuração pela modificação no arranjo interno e disposição das seções. O arranjo proposto para a disposição das seções tem como objetivo um maior aproveitamento da energia disponível no sistema, que pode ser utilizada para aquecer a seção de esgotamento. No entanto, o tipo de reação deve acontecer em uma seção específica em relação às características das reações endotérmicas e exotérmicas.

A simultaneidade da separação e da reação química não constitui novidade no campo da engenharia química, no entanto o aproveitamento da energia disponível e a integração de um novo arranjo no projeto da unidade apresentam vantagens promissoras com relação à funcionalidade do processo. De forma geral,

busca-se uma maior eficiência de separação, no caso da coluna de destilação reativa, influenciada pela altura e também pelo tempo de residência requerido para a reação. No entanto, A dificuldade de simulação aumenta de acordo com a complexidade dos componentes e suas combinações (Fig. 6). Modelos que incluem reação e transferência de massa são usados para a modelagem da coluna e para descrever o modelo cinético usado. Na maioria dos casos, o modelo com equilíbrio de pratos é utilizado para simular o processo; na coluna RD estes são usados em um modelo no estado estável. Modelos mais complexos (por exemplo, RATEFRAC in Aspen Plus V9®) implementam uma modelagem avançada no prato do processo.

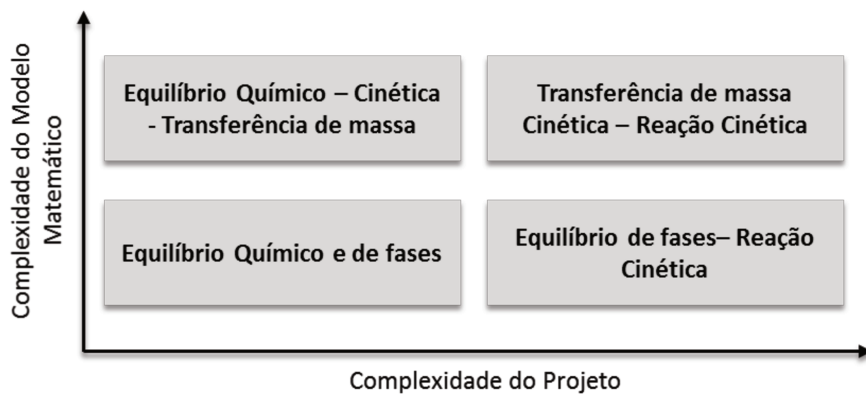


Figura 6. Complexidade do projeto vs modelo Matemático (Adaptado de: *Reactive Distillation – status and future directions*)

A integração de calor tem sido amplamente pesquisada visando um maior aproveitamento de energia em operações de separação (NAKAIWA et al., 2003; LIU et al., 2000). Vários esquemas e colunas de destilação com integração de calor têm sido estudados, apresentando possibilidades no aproveitamento energético e possibilidade de troca entre seções a partir de novas configurações (KELLER; HUMPHREY, 1995; JANSSENS et al., 2001). Um desses sistemas de destilação consiste na coluna de destilação com integração interna de calor HiDiC – *Heat-Integrated Distillation Column* (Fig. 7), em que a integração interna de calor é obtida através da transferência da energia entre as seções de retificação e esgotamento, aproveitando-se a energia disponível do sistema.

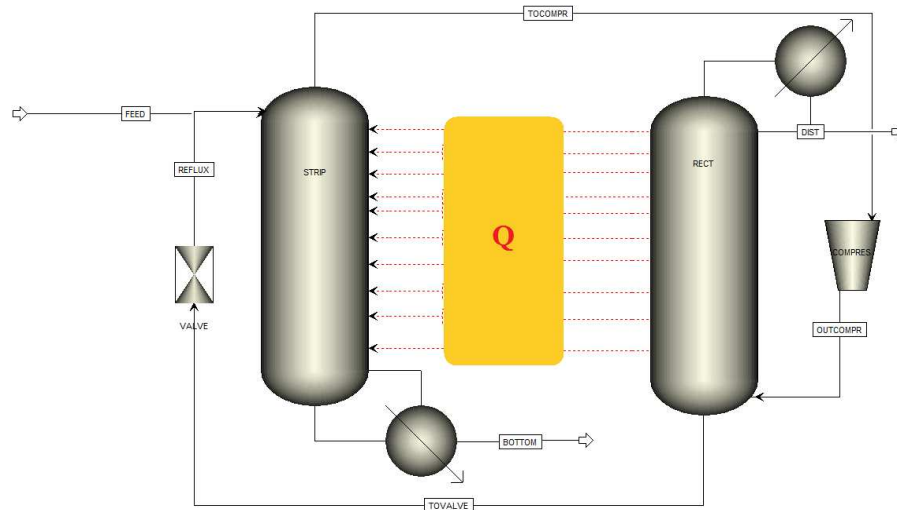


Figura 7. Representação da coluna de destilação com integração interna de calor HIDiC.

A coluna HIDiC utiliza as vantagens da recompressão direta do vapor. De acordo com essa configuração, o calor é transferido da seção mais quente à mais fria por meio de um arranjo concêntrico das seções. A seção de retificação trabalha à maior pressão e temperatura quando comparada à seção de esgotamento. Entre as propostas mais desenvolvidas encontram-se a configuração multi-concêntrica, a multitubulação e a de painéis, entre outras (Tabela 3).

Tabela 3. Síntese das propostas em colunas HIDiC

MÉTODO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	REFERÊNCIA
Plate-fin device	TUNG et al., 1986
Plate-fin heat exchanger	HUGILL, 2005
Vertical shell and tube heat exchanger	NAITO et al., 2000
Sieve tray	KAESER; PRITCHARD, 2005
Heat transfer panels/elements	SCHMAL et al., 2006
Multitube, Split configuration, Two concentric cylinders, Two concentric cylinders	GADALLA, 2007, 2006, 2005
Three internal heat exchangers	WANG, 2011

A altura da coluna HiDiC é outra vantagem, pois comparada ao projeto de coluna convencional é significativamente menor, podendo corresponder até à metade da altura das colunas convencionais para algumas misturas, o que facilita o processo de construção, manutenção e custo do projeto, devido à minimização da quantidade de material utilizado em sua construção. Estudos apresentados por Lavèn (2010) mostram a coluna com potencial na diminuição do consumo de energia ao redor de 60% em comparação com a coluna convencional e de 30% com o projeto de coluna com recompressão direta de vapor (BEGGS, 2002).

A coluna de destilação reativa com integração interna de calor r-HiDiC utiliza o mesmo princípio da coluna HiDiC, com uma reação química adicional que ocorre no interior da coluna. Em sistemas com reações exotérmicas, a coluna de destilação reativa r-HiDiC pode utilizar ou requerer energia da reação. Para sistemas com reações endotérmicas, a operação de uma das unidades da coluna trabalha à outra pressão (o que significa que o sistema opera em uma condição de temperatura mais elevada), favorecendo a necessidade energética da reação. Além disso, os métodos de integração de calor através da pressurização da operação podem ser utilizados para economizar ainda mais os requerimentos energéticos desses sistemas de destilação reativa (GOVIND, 1987; DE RIJKE, 2007; CHAN; FAIR, 1984).

Assim, conceitos de uma coluna de destilação reativa em conjunto com o princípio de diminuição de consumo energético foram aplicados mediante à transferência de calor entre as seções de retificação e esgotamento da coluna (GARCIA; FAIR, 2000; PRADO; FAIR 1990). Na Tabela 4, são sintetizados os diferentes métodos desenvolvidos por pesquisadores em todo o mundo.

Tabela 4. Métodos para a troca de calor entre as seções de retificação e esgotamento

TIPO DE MÉTODO	REFERÊNCIA
Plate-fin	TUNG et al., 1986
Trocador de calor	HUGILL, 2005
Trocador vertical tubo e carcaça	NAITO et. al., 2000
Tipo <i>Sieve tray</i>	KAESER; PRITCHARD, 2005
Transferência de calor por elementos e painéis	SCHMAL et al., 2006
Multitubulação	

Configuração Split	
Dois cilindros concêntricos	GADALLA , 2007, 2009
Cilindros multi-concêntricos	
Trocador interno	HUANG et al., 2007
Concêntrico de diferentes áreas de troca	LEÓN PULIDO et al., 2010, 2011

As diferentes configurações propostas para o aproveitamento da energia e disposição das seções de retificação e esgotamento são fundamentadas na fenomenologia de transferência do calor. Desde 1996 até os dias atuais, observa-se um contínuo aprimoramento e desenvolvimento de tecnologias em unidades de separação e reação química.

2.3.2 Modelagem matemática

Khaledi e Bishnol (2006) descrevem a destilação reativa como o processo em que a reação química e a separação acontecem em uma única unidade. Os autores sugerem processos simultâneos de destilação e reação, o que é possível caso ambas as condições sejam combinadas. As condições e as propriedades dos dados de entrada no processo são necessárias para o desenvolvimento dos cálculos das equações do equilíbrio e das reações químicas. As equações foram suportadas por estudos de Bonifácio (1999) na construção do modelo.

As considerações da modelagem incluem condições de alimentação do fluido líquido saturado, fase líquida ideal e considerações do estado estacionário. O balanço no prato é apresentado na Figura 8, indicando a modelagem dos balanços de massa e energia:

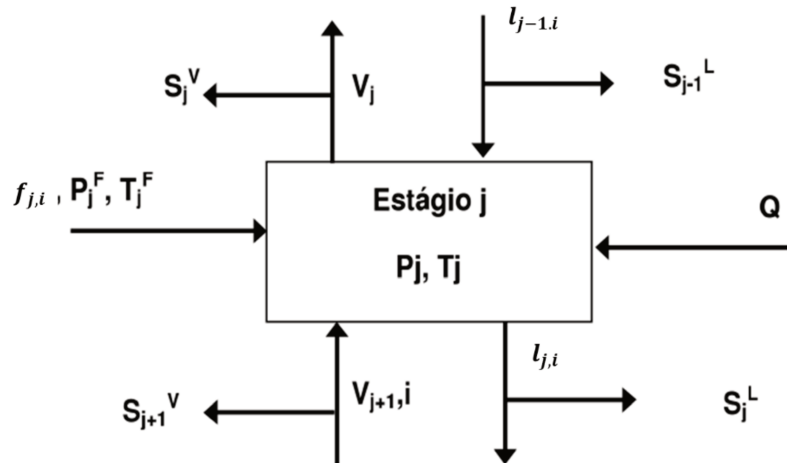


Figura 8. Representação do estágio da coluna

O balanço de massa por componente é descrito como:

$$l_{j-1,i} - SL_{j-1,i}l_{j-1,i} + v_{j+1,i} - SV_{j+1,i}v_{j+1,i} - v_{j,i} - l_{j,i} + f_{j,i} + R_{j,i} = 0 \quad (2.10)$$

Onde:

$$S_{j-1}^L = l_{j-1,i}SL_{j-1} \quad (2.11)$$

$i=1, 2, 3, \dots, n_c$

O balanço de energia é descrito pela equação a seguir:

$$\begin{aligned} & (\sum_i l_{j-1,i})H_{j-1} - (\sum_i SL_{j-1,i}l_{j-1,i})H_{j-1} + (\sum_i v_{j+1,i})h_{j+1} - \\ & (\sum_i SV_{j+1,i}v_{j+1,i})h_{j+1} - (\sum_i f_{j,i}) \cdot H_{f_i} - (\sum_i l_{j,i})H_j - (\sum_i v_{j,i})h_j + QR_j + Q_j = 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Onde:

Q_j é o calor fornecido ao estágio j , J/s.

QR_j é o calor fornecido ao estágio j pela reação, J/mol

Para o equilíbrio da reação química, tem-se:

$$K_{JK}^R - \prod_l \alpha_{jl}^{v_{kj}} = 0 \quad (2.13)$$

para $k=1, 2, \dots, m_c$

Finalmente, para o equilíbrio de fases tem-se a equação:

$$K_{j,i}^P \frac{l_{j,i}}{\sum l_{j,i}} - \frac{v_{j,i}}{\sum v_{j,i}} = 0 \quad (2.14)$$

sendo $i=1, 2, \dots, n_c$

A coluna r-HIDiC inclui nas equações de balanço de energia o termo de calor trocado, que corresponde à energia disponível na seção estimada pelo cálculo da entalpia disponível no estágio. Os cálculos foram desenvolvidos para uma troca máxima de 30% da energia disponível, de acordo com o cumprimento das leis termodinâmicas. A reação é descrita pela equação de potência para a descrição controlada da taxa de produção da reação de transesterificação:

$$r = k \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_{i=1}^N C_i^{a_i} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (2.15)$$

Sendo que:

r = taxa de reação;

k = fator pré-exponencial;

T = Temperatura absoluta;

T_0 = Temperatura de referência;

n = Expoente da temperatura;

E = Energia de ativação;

R = Constante universal dos gases;

N = Número de componentes na reação;

C_i = Concentração do componente i ;

a_i = Coeficiente estequiométrico do componente i na equação da reação.

As condições da reação, segundo a Equação 2.15, são especificadas para os processos de obtenção do TAME e do biodiesel, em concordância com o estudo de reações exotérmicas e endotérmicas. As condições do equilíbrio foram estimadas visando facilitar os cálculos e a convergência na proposta de unidade r-HIDiC e seguidamente do novo sistema intensificado rM-HIDiC.

2.3.3 Intensificação de processos

Basicamente, a intensificação de processos facilita a obtenção de novos produtos e de equipamentos intensificados na redução dos espaços e ocupação de áreas (Fig 9). Partindo desse ponto de vista, a intensificação de processos oferece uma melhoria no desenvolvimento dos processos, como a diminuição de custos, o aproveitamento das áreas de processamento e a integração de diferentes operações em um único equipamento.

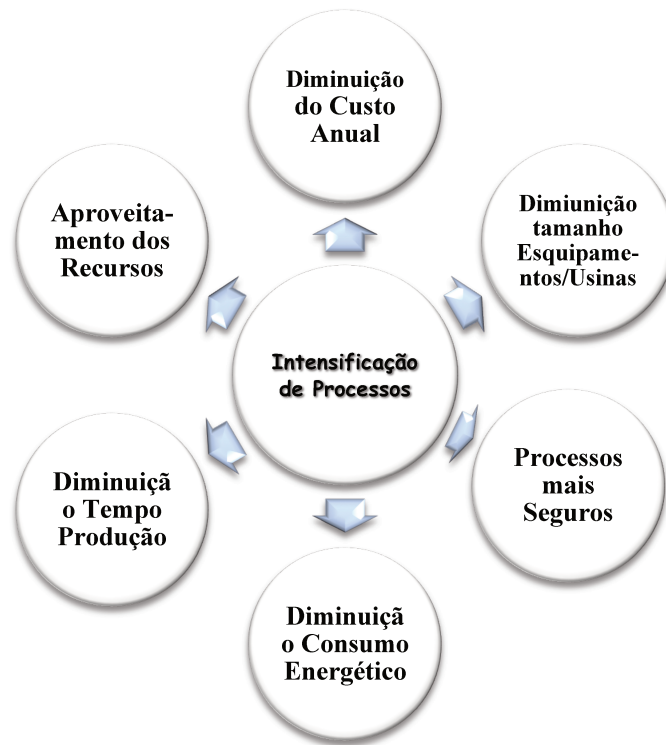


Figura 9. Benefícios da intensificação de processos.

Um dos objetivos da intensificação de processos consiste na diminuição do tamanho do equipamento, gerando sistemas mais eficientes e mais baratos (TSOURIS; PORCELLI, 2003), minimizando o consumo da energia, de modo a gerar soluções para os desperdícios no processo (DRIOLI; CURCIO, 2007). Dois principais domínios identificados na intensificação de processos são as inovações em reatores (como por exemplo, microrreatores, reatores monolíticos, reatores de disco giratório, separações reativas) e inovações tecnológicas para transferência de massa e energia mais eficiente (como por exemplo, ultrassom, pulsos, plasma, micro-ondas).

A expressão “intensificação de processos” representa as tecnologias que substituem equipamentos de grandes dimensões por outros mais compactos (REIS, 2006; TIAN, 2018). Nesse sentido, tal conceito emerge como uma nova filosofia de projeto. Outros pesquisadores têm implementado sistemas como membranas, remoção de resíduos e produção de biodiesel. Grande parte dos estudos cita o uso de óleo de palma para a otimização e intensificação do processo, além do uso de diferentes catalisadores (ATADASHI et al., 2012; HAYYAN et al., 2014; NODA, 2000).

Assim, equipamentos – hardwares e softwares (TONDEUR, 1987; VILLERMAUX, 1987) – descrevem uma forma de classificação dos PI. Charpentier (2007) classifica os processos intensificados como domínios e aplicações da operação, o que pode ser verificado no Apêndice E. Dentro da classificação de intensificação e processos abordada neste projeto, o sistema é conhecido como:

- Separação híbrida: na unidade de operação *Destilação Reativa*

A intensificação de processos não apresenta unicamente desafios em tecnologias, mas também está inserida na inclusão de conceitos verdes. O processamento e uso de produtos químicos verdes são uma tendência atual na indústria de processos, que visam uma redução ou eliminação do uso ou geração de substâncias perigosas, minimizando os impactos nocivos na saúde do planeta (WARNER et al., 2004) e de inclusão de técnicas ambientais responsáveis (KIRCHHOFF, 2005), de modo que a utilização de catalisadores tóxicos e solventes perigosos vem sendo eliminados do processo para garantir maiores benefícios ao meio ambiente (MOHANAZADEH et al., 2007). Conceitos de tecnologias verdes têm sido aplicado a reatores de oxidação, incluindo o campo de intensificação de processos (VARMA et al., 2006), assim como aplicações em membranas que permitem diminuir a relação do equipamento tamanho/produzividade (DRIOLI; CURCIO, 2007).

2.4 Simulação computacional

Ferramentas computacionais são utilizadas para modelar processos através de dados teóricos, experimentais e modelos matemáticos que descrevam as unidades de processamento (MAH, 1977; MASCOLO, 2005; REIS et al., 2006). Para isso, são utilizadas relações de cálculo básicas e equações da fenomenologia de processos, entre elas, a trocas de energia, o equilíbrio químico e de fases.

A abordagem das simulações realizadas Aspen Plus V9® para esta pesquisa pode ser resumida da seguinte forma: inicialmente, estabelece-se o sistema de unidades para uma simulação no estado estacionário; em segundo lugar, é realizada a escolha dos componentes e a verificação da base de dados; em

terceiro lugar, procede-se um estudo do modelo termodinâmico e do comportamento termoquímico das misturas binárias envolvida; em quarto lugar, é realizada uma descrição dos balanços de matéria e energia global a partir da projeção do *flowsheet*; em quinto lugar, estimam-se as condições do processo e planejamento geométrico da hidráulica do estágio; e, finalmente, verifica-se a compilação do sistema simulado.

Estudos do estado estacionário para o sistema intensificado de destilação reativa apresentam resultados de simulações com convergência em processos com reações em série e paralelo (MALONE; DOHERTY, 2000; TAYLOR; KRISHNA, 2000; SUPHANIT, 2010). Em relação ao projeto de coluna, operações com baixas capacidades, condições de pressão, possíveis situações de estágio seco e limites de operação devem ser considerados na modelagem matemática (SUMMERS, 2004).

O conhecimento sobre a hidráulica do estágio é fundamental para a predição do equilíbrio e comportamento da destilação, sendo necessários para o desenvolvimento de equipamentos sofisticados como as colunas de destilação (LI et al., 2009). Além das condições de operação da coluna (ZHANG et al. 2000, 2003; WEST, 1952) e das variações do sistema de destilação e reação (TELEKEN et al., 2009, 2010 a,b), estudo referentes ao contato das fases, à hidrodinâmica e ao comportamento do sistema encontram-se relacionados à hidráulica do prato de forma empírica (KISTER, 1992; SZULCZEWSKA et al., 2003). A interação líquido-vapor também foi estudada em relação à geometria do prato por Szulczewska e colaboradores (2003), além dos sistemas de duas fases, como o VOF, para predizer o fluxo e comportamento fluidodinâmico em estágios empacotados. Finalmente, Bennett e coautores (1983) avaliaram sistemas dinâmicos da interação vapor-líquido em uma unidade, estudando a validação de correlações em corridas experimentais.

Assim, a partir desta revisão da literatura, observa-se a importância da coluna de destilação com integração interna de calor (HIDiC) no aproveitamento da energia e sua evolução desde 1986. Para a coluna com reação química, diferentes processos ao longo do mundo utilizam a tecnologia em escala industrial, contudo o desenvolvimento da tecnologia de intensificação de processos ainda se encontra em estágio de avaliação.

Estudos para sistemas que descrevam reações endotérmicas e exotérmicas ainda são necessários para uma melhor compreensão do comportamento da configuração com aproveitamento de calor e facilidade de se criar cenários de estudo. O presente trabalho contribui para o desenvolvimento de conceitos referentes ao projeto da coluna, ao processo químico e à evolução de conceitos apresentados em comparação com sistemas endotérmicos e exotérmicos. Essa contribuição viabiliza a construção de um protótipo e unidade de produção industrial e o desenvolvimento de outros conceitos científicos de avaliação de processos intensificados na área dos processos intensificados híbridos.

Capítulo 3 - Estudos termodinâmicos e termoquímicos

Estudos sobre o processo e projeto conceitual do sistema de separação e reação são suportados na coluna RD, na HIDiC e nas interações dos componentes às condições do processo. Nesse sentido, com o intuito de estudar o comportamento e possibilidade de troca energética, serão abordadas as sínteses do TAME e do biodiesel. Tais estudos visam compreender o comportamento da fenomenologia endotérmica e exotérmica nas reações de obtenção. Estudos sobre as propriedades, a caracterização termodinâmica e termoquímica do processo e os componentes são abordados com o objetivo de estimar os parâmetros de interação e condições da separação e reação química.

A caracterização da termodinâmica e termoquímica é de suma importância, uma vez que fornece subsídios para a compreensão do comportamento da energia, balanços e relações entre as leis da termodinâmica. A termoquímica também nos fornece a relação de equilíbrio entre as fases líquida e de vapor. O equilíbrio descreve a interação e o comportamento dos componentes em uma mistura, podendo ser abordado de duas maneiras; (1) através de uma equação de estado para modelar as fases líquida e de vapor com o auxílio de coeficientes de atividade; e (2) através de uma equação de estado para modelar ambas as fases. Assim, parâmetros binários para os modelos UNIFAC e UNIF-DMD foram utilizados para o cálculo do equilíbrio das simulações. Esses e outros métodos estão disponíveis na base de dados do simulador Aspen Plus V9® (LEVENSPIEL, 1993).

A configuração da RD (zona reativa, *holdup*, número de pratos, pressão, temperatura, refeedor e condensador) foi desenvolvida a partir de dados propostos na literatura aberta (WILLIAM, 2005), através de pesquisas sobre comparações entre sistemas de destilação extrativa e *pressure-swing* na recuperação do metanol no processo de produção de TAME e estimativa de parâmetros para o cálculo das propriedades físicas do biodiesel (Aspen Plus V9®). A reação para os dois sistemas é desenvolvida na fase líquida para o equilíbrio de conversão e a reação é descrita no simulador na forma cinética *power-law* para o estado estacionário. Para o desenvolvimento dos cálculos, basta informar as propriedades termodinâmicas como tipo de mistura, coeficiente de fugacidade, energia de gibbs, entalpia, entropia e densidade.

3.1 UNIFAC

O UNIFAC é um modelo de coeficientes de atividade, baseado na contribuição de grupos, especificamente nas contribuições moleculares. Esse modelo é limitado pelo número de parâmetros e pela interação entre os grupos. O modelo original do UNIFAC permite a caracterização do equilíbrio líquido-vapor (VLE) e do equilíbrio líquido-líquido (LLE). No caso da produção do biodiesel, é necessária a aplicação de parâmetros de regressão obtidos da base de dados (DDB) e dos dados experimentais da modificação do modelo Dortmund. A equação do modelo base UNIFAC descreve termos combinatórios e residuais (HANSEN et al., 1991), conforme apresentado a seguir:

$$\ln \gamma = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^r \quad (3.1)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} \left[\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right] \quad (3.2)$$

Onde as frações de superfície e volume molecular são:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^{nc} x_j r_j} \quad \text{e} \quad \theta_i = \frac{x_i \frac{z}{2} q_i}{\sum_j^{nc} x_j \frac{z}{2} q_j} \quad (3.3)$$

Onde nc é o número de componentes da mistura. O número de coordenação z tem um set de 10. Os parâmetros r_i e q_i são calculados desde o grupo de volume e parâmetros de área, segundo:

$$r_i = \sum_k^{ng} v_{ki} R_k \quad \text{e} \quad q_i = \sum_k^{ng} v_{ki} Q_k \quad (3.4)$$

Onde v_{ki} é o número de grupos do tipo k em moléculas i , e ng é o número de grupos na mistura. Os termos residuais são descritos como:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k^{ng} v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (3.5)$$

Onde Γ_k é o coeficiente de atividade de um grupo em uma composição de mistura, e Γ_k^i é o coeficiente de atividade do grupo k na mistura do grupo correspondente ao puro i . Os parâmetros Γ_k e Γ_k^i são definidos como:

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln \sum_m^{ng} \theta_m \tau_{mk} - \sum_m^{ng} (\frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_n^{ng} \theta_n \tau_{nm}})] \quad (3.6)$$

Quando:

$$\theta_k = \frac{x_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m^{ng} x_m \frac{z}{2} Q_m} \quad (3.7)$$

$$\tau_{nm} = e^{-b_{mn}/T} \quad (3.8)$$

Onde o parâmetro X_k é o grupo de fração molar do grupo k no líquido

$$X_k = \frac{\sum_j^{nc} v_{kj} x_j}{\sum_j^{nc} \sum_m^{ng} v_{mj} x_j} \quad (3.9)$$

Sendo k, m, v_m, v_k , o número de ocorrências em cada grupo.

3.2 UNIFAC - DMD

É uma variação do modelo UNIFAC, que inclui uma melhor predição do calor e da relação de dependência com a temperatura, dos parâmetros simples para o equilíbrio LVE e LLE. No modelo UNIFAC-DMD, o cálculo utilizado é significativamente diferente na combinação das partes envolvidas e a dependência da temperatura é descrita para uma equação de interação dos parâmetros (GMEHLING et al., 1993; WEIDLICH; GMEHLING, 1987).

Basicamente, o modelo apresenta uma modificação combinatória comparado com o original (GMEHLING et al., 1993; WITTIG et al., 2003; JAKOB et al., 2006), em que a dependência da temperatura na interação dos parâmetros é:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\Phi_i'}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (3.10)$$

Quando:

$$\frac{\Phi_i'}{x_i} = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (3.11)$$

A dependência da temperatura na interação dos parâmetros é:

$$\tau_{mn} = e^{-a_{mn}/T} \quad (3.12)$$

e,

$$a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2}T + a_{mn,3}T^2 \quad (3.13)$$

Os parâmetros são salvos no simulador UFGRPD (k , m , v_m , v_k), GMUFDQ(Q_k), GMUFDR(R_k), UNIFDM/1(a_{min1}), UNIFDW/2(a_{min2}), UNIFDM/3(a_{min3}).

3.3 Parâmetros e componentes

O simulador de processos Aspen Plus V9® contém as informações necessárias para simular os sistemas (TAME e biodiesel). Os sistemas de estudo envolvem os seguintes compostos: 2M1B (2-metil, 1-buteno), 2M2B (2-metil, 2-buteno), TAME (metil-ter-pentil-eter), NC5 (n-pentano), IC5 (2-metil butano), 1 Pentano e 2 Pentano no caso da síntese do TAME. Já os principais compostos relacionados à síntese do biodiesel são Metanol (CH₄O), trioleína (C₅₇H₁₀₄O₆), trimiristina (C₄₅H₈₆O₆), metil oleato (C₁₉H₃₆O₂), glicerol (C₃H₈O₃), NaOH, água, tripalmítico (C₅₁H₉₈O₆) e metil palmitato (C₁₇H₃₄O₂-N1).

A análise termodinâmica determina o déficit da entalpia líquida e as perdas energéticas devido à irreversibilidade ou condições da reação (resultado da entropia) em cada estágio da coluna. A redução da irreversibilidade na unidade de destilação reativa, uma diminuição do consumo energético e aumento da eficiência baseiam-se no conceito de um estado termodinâmico mínimo (ETM).

O perfil de entalpia da coluna é estudado para estimar a quantidade de

energia disponível no sistema e os cálculos do perfil de entalpia ao longo dos estágios da coluna são obtidos para os fluxos de líquido e de vapor. As perdas exegéticas resultam na possibilidade no aumento da energia útil disponível, melhorando a eficiência termodinâmica da coluna (NGUYEN et al., 2010).

Os estudos computacionais foram desenvolvidos no simulador Aspen Plus V9®, ferramenta amplamente usada na indústria química, além de sua grande quantidade de informação disponível. O simulador dispõe dos componentes necessários para a síntese do TAME. No caso do biodiesel, o banco de dados do simulador apresenta ainda outras informações disponíveis, o que permite descrever os óleos, como os triglicerídeos de diferentes tipos de fontes vegetais.

Para efeitos da caracterização e ajuste da configuração, posteriormente são estudadas as misturas especiais que apresentem comportamentos físico-químicos característicos da natureza dos componentes. Em seguida, é apresentada a caracterização dos componentes e estudo das misturas. As propriedades das estruturas dos componentes usados estão descritas no Apêndice F.

3.3.1 Síntese do TAME

O estudo dos componentes e das propriedades físicas e químicas permite estimar os parâmetros no equilíbrio para a obtenção do aditivo da gasolina (TAME). A síntese do TAME envolve uma reação exotérmica e os componentes que participam do processo de sua obtenção são o Penteno (1Pentene) e Trans-2-Penteno (2Pentene), o Metanol (MEOH), o Pentano (NC5), Butano Metílico (IC5), Buteno 1-metílico (2M1B), Buteno 2-metílico (2M2B) e (H2O). Algumas propriedades termoquímicas obtidas a partir do simulador Aspen Plus V9® são apresentadas na Tabela 5.

A pressão de vapor dos componentes foi estimada para diferentes temperaturas, uma vez que essas determinam o comportamento da pressão da fase vapor sobre a fase líquida, ou seja, o equilíbrio dinâmico ocorre em uma temperatura determinada. Consequentemente, os componentes a serem estudados na unidade intensificada são fundamentais para a compreensão dos fenômenos que ocorrem no interior da unidade de destilação e reação química.

Tabela 5. Propriedades dos componentes – Síntese do TAME

Propriedade/Unidades	MEOH	1-PENTEN	2-PENTEN	NC5	IC5	2M1B	2M2B	TAME	H2O
Gibbs Padrão de Formação (J/kmol)	-1,62E+08	7,84E+07	6,98E+07	-8,81E+06	-1,41E+07	6,67E+07	6,05E+07	-1,14E+08	-2,29E+08
Entalpia Padrão de Formação (J/kmol)	-2,01E+08	-2,16E+07	-3,11E+07	-1,47E+08	-1,54E+08	-3,53E+07	-4,18E+07	-3,05E+08	-2,42E+08
Entalpia de Vaporização (J/kmol)	3,51E+07	2,51E+07	2,63E+07	2,58E+07	2,48E+07	2,56E+07	2,65E+07	3,07E+07	4,08E+07
Entalpia padrão de combustão (J/kmol)	-6,38E+08	-3,13E+09	-3,12E+09	-3,24E+09	-3,24E+09	-3,12E+09	-3,11E+09	-3,71E+09	
Peso Molecular	32,0422	70,1344	70,1344	72,1503	72,1503	70,1344	70,1344	102,177	18,0153
Pressão Crítica (N/m²)	8,08E+06	3,56E+06	3,66E+06	3,37E+06	3,38E+06	3,45E+06	3,42E+06	3,04E+06	2,21E+06
Gravidade Específica Padrão	0,7962	0,6457	0,6533	0,631	0,6247	0,6557	0,6676	0,767651	1
Temperatura de Ebulição (K)	337,85	303,22	309,49	309,22	300,994	304,305	311,705	359,51	373,15
Temperatura Crítica (K)	512,5	464,8	474,2	469,7	460,4	465	470	534	647,096
VB (cum/kmol)	0,0427452	0,111301	0,111122	0,11819	0,117628	0,109857	0,10946	0,145013	0,018831
Volume Crítico (cum/kmol)	0,117	0,2934	0,293	0,313	0,306	0,292	0,292	0,386	0,055947
Fator de Compressibilidade Crítica	0,222	0,27	0,272	0,27	0,27	0,26	0,256	0,264	0,229

A entalpia padrão de formação descreve a quantidade energética por componente disponível pela termoquímica do componente. Essa energia é fundamental para o processo de separação e reação química, sendo que a interação energética entre componentes e a energia envolvida na reação química são o objeto de estudo.

O comportamento da pressão de vapor de componentes puros foi avaliado a diferentes temperaturas, no intervalo que compreende 320°K a 360°K, observando-se uma diminuição na pressão de vapor conforme o aumento da temperatura para os diferentes componentes. Essa diminuição favorece a estabilidade do processo que envolve o componente de estudo. Assim, as matérias

primas do processo encontram-se em um intervalo crescente, enquanto o TAME não apresenta um aumento equivalente da pressão de vapor em relação aos outros componentes, diminuindo levemente o acréscimo da pressão de vapor em temperaturas superiores a 320°K. O perfil dos componentes é apresentado na Figura 10.

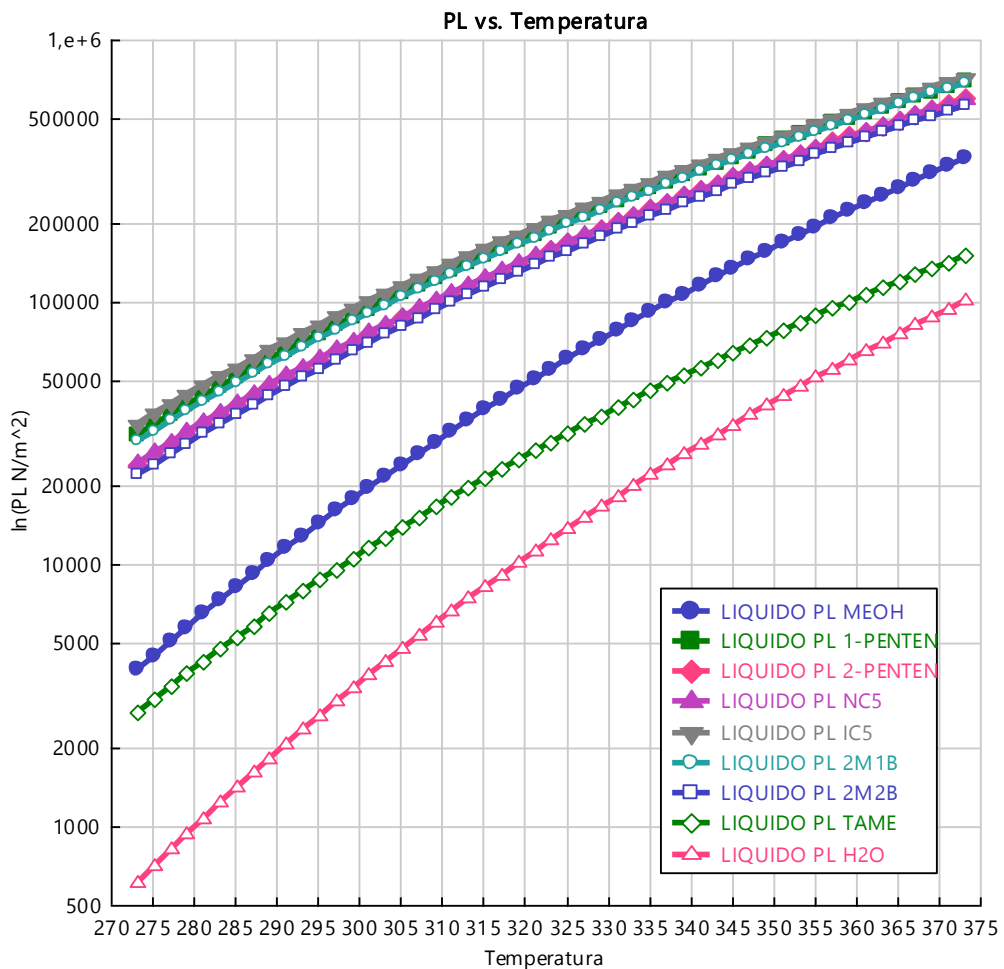


Figura 10. Diagrama pressão de vapor vs temperatura dos componentes síntese do TAME

A seguir, será realizada uma análise sobre os componentes envolvidos na produção do TAME, bem como a fenomenologia do processo e comportamento no equilíbrio que descrevem a presença de azeótropos e comportamentos especiais dos componentes na mistura. Para a seleção do modelo termodinâmico usado, o UNIFAC (LEON et al., 2011), consideramos estudos preliminares de modelos de contribuição de grupos. Os parâmetros do equilíbrio foram estimados por meio do

simulador. A área do modelo de atividade UNIFAC (GMUFQ) e os parâmetros de volume (GMUFR) são apresentados a seguir na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de área e volume do modelo UNIFAC – Síntese do TAME

Parâmetros	Grupo ID 1250	Grupo ID 1010	Grupo ID 1015	Grupo ID 1060	Grupo ID 1055	Grupo ID 1000	Grupo ID 1615	Grupo ID 1005	Grupo ID 1070	Grupo ID 1065
GMUF _Q	1,432	0,54	0,848	0,988	0,676	0	1,088	0,228	1,176	0,867
GMUF _R	1,4311	0,674	0,9011	1,1173	0,8886	0,2195	1,145	0,4469	1,3454	1,1167

Os parâmetros utilizados na descrição da área para o modelo UNIFAC são compostos por dez grupos de contribuição, identificados por codificação ou ID, da mesma forma que para a descrição do volume. Os parâmetros binários estimados para o modelo UNIFAC (GMUFB) são apresentados a seguir na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros binários do modelo UNIFAC – Síntese do TAME

Grupo i/j - ID	1250	1010	1015	1060	1055	1000	1615	1005	1070	1065
1250	0	16,51	16,51	-12,52	-12,52	16,51	-128,6	16,51	-12,52	-12,52
1010	697,2	0	0	86,02	86,02	0	251,5	0	86,02	86,02
1015	697,2	0	0	86,02	86,02	0	251,5	0	86,02	86,02
1060	787,6	-35,36	-35,36	0	0	-35,36	214,5	-35,36	0	0
1055	787,6	-35,36	-35,36	0	0	-35,36	214,5	-35,36	0	0
1000	697,2	0	0	86,02	86,02	0	251,5	0	86,02	86,02
1615	238,4	83,36	83,36	26,51	26,51	83,36	0	83,36	26,51	26,51
1005	697,2	0	0	86,02	86,02	0	251,5	0	86,02	86,02
1070	787,6	-35,36	-35,36	0	0	-35,36	214,5	-35,36	0	0
1065	787,6	-35,36	-35,36	0	0	-35,36	214,5	-35,36	0	0

Para pares binários idênticos, assinala-se zero, como mostra a Tabela 7. A partir dos estudos do equilíbrio, observou-se que o metanol apresenta um

comportamento azeotrópico. Considerando-se que o processo deve ser desenvolvido em uma unidade intensificada de destilação e reação química, incluindo uma configuração em que duas seções da coluna operam a pressões diferentes, a possibilidade de obter o metanol puro está diretamente relacionada às condições de operação. Assim, são possíveis operação com seções acopladas a diferentes pressões: 4 bar para a seção de esgotamento em uma operação convencional e 10 bar para a seção de retificação (LEON et al., 2011). A diferença de pressão força o movimento do ponto azeotrópico, sendo que o sistema apresenta um azeótropo, que favorece a separação a pressões baixas. Quando há arrastre de metanol para temperaturas baixas, há uma maior dificuldade na operação de separação. O perfil do comportamento do metanol a diferentes temperaturas e pressão típica do processo pode ser observado na Figura 11.

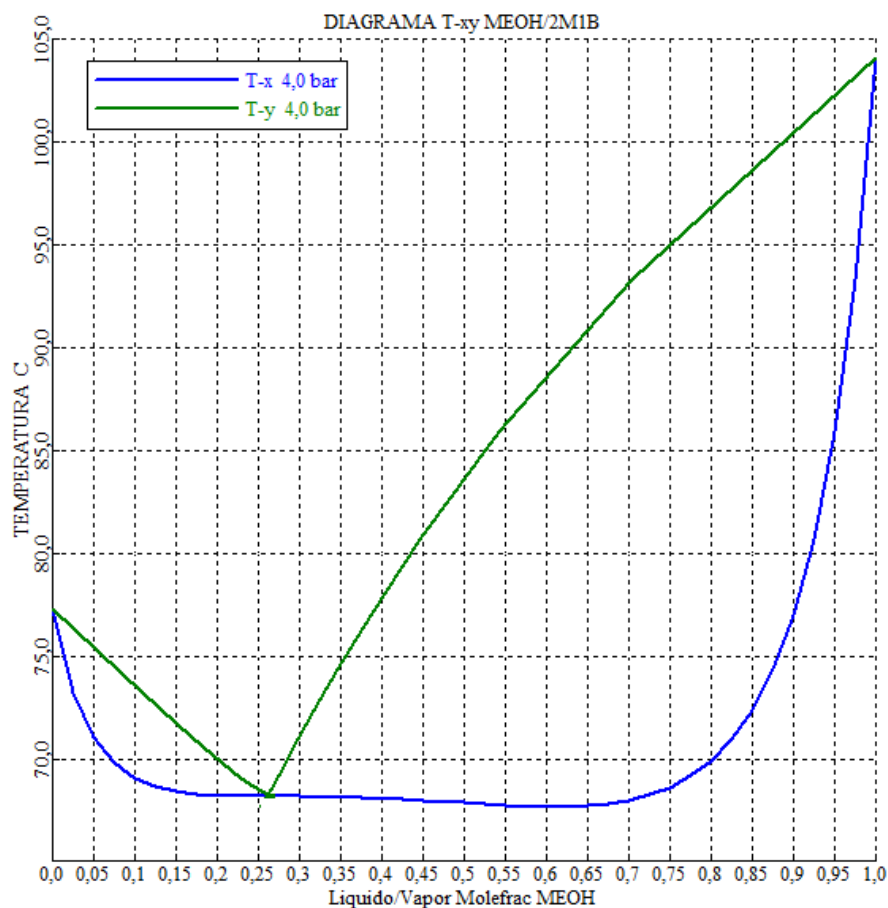


Figura 11. Diagrama T-xy Metanol-2M1B a 4 bar (4,08 atm)

O azeótropo em questão é o mais evidente em relação à composição química, porém outros pontos são encontrados à pressão de 1 atm. Os componentes estudados apresentam nodos estáveis e instáveis a diferentes

temperaturas (Tabela 8). A mistura apresenta nove pontos azeótropos em diferentes temperaturas dos pares binários (Tabela 9), de modo que diferentes concentrações são atingidas a diferentes temperaturas. Os pontos azeotrópicos ocorrem entre temperaturas de 81,15°F e 14°F.

Tabela 8. Estudo da temperatura azeotrópica da mistura a 1 ATM – Síntese do TAME

Componente	Classificação	Temperatura
MEOH	Nodo estável	148,07°F
2M1B	Selim	88,08°F
2M2B	Selim	101,30°F
TAME	Nodo estável	187,30°F
NC5	Selim	96,88°F
IC5	Selim	82,14°F
1-PENTE	Selim	86,10°F
2-PENTE	Selim	98,49°F

Tabela 9. Estudo azeotrópico da mistura a 1 ATM – Síntese do TAME

Par binário	Temperatura 81,15°F	
	MOLE BASIS	MASS BASIS
MEOH	0,1826	0,0926
2M1B	0,8174	0,9074
Par binário	Temperatura 90,76°F	
MEOH	0,2376	0,1246
2M2B	0,7624	0,8754
Par binário	Temperatura 145,01°F	
MEOH	0,7861	0,5355
TAME	0,2139	0,4645
Par binário	Temperatura 87,11°F	
MEOH	0,2296	0,1169
NC5	0,7704	0,8831
Par binário	Temperatura 76,11°F	
MEOH	0,1705	0,0836
IC5	0,8295	0,9164
Par binário	Temperatura 79,52°F	
MEOH	0,1728	0,0871
1-PENTE	0,8272	0,9129
Par binário	Temperatura 88,85°F	
MEOH	0,223	0,1159
2-PENTE	0,777	0,8841
Par binário	Temperatura 96,84°F	
NC5	0,854	0,8575
2-PENTE	0,146	0,1425
Par binário	Temperatura 82,13°F	
IC5	0,9682	0,9691

1-PENTE	0,0318	0,0309
---------	--------	--------

O diagrama ternário da síntese do TAME é obtido através do simulador Aspen Plus V9® (Figura 12). As concentrações dos produtos são estimadas visando o comportamento da separação. Além do produto TAME, o MeOH é de grande interesse como reativo fundamental do processo e sua recuperação apresenta relevante importância para o processo e custo de operação.

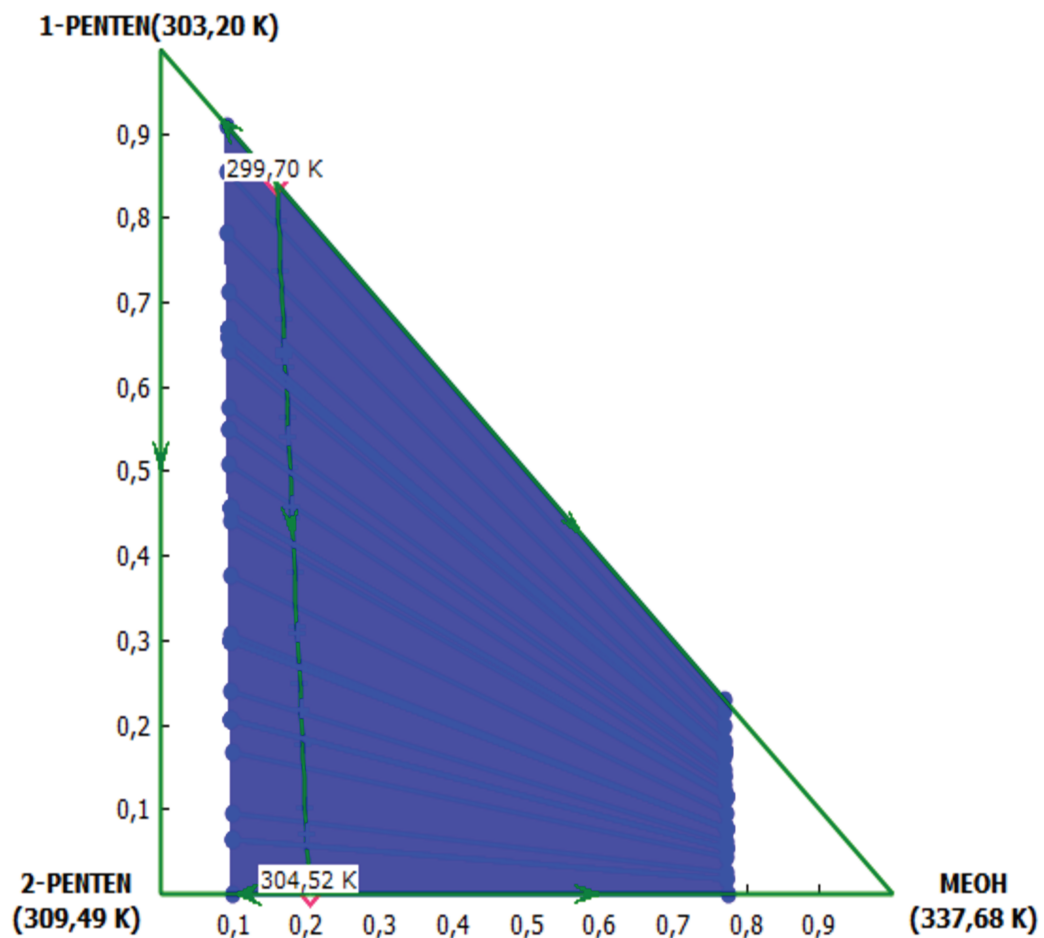


Figura 12. Diagrama Ternário 1-Pentene, 2-Pentene e MEOH

A partir do diagrama, observa-se que entre 299,7°K e 304,5°K ocorrem nodos instáveis, devido ao ponto azeotrópico. A linha de união, em verde no gráfico, descreve o comportamento de aproximação experimental para atingir a separação às concentrações dos componentes à pressão constante, atingido concentrações mássicas de 0,1 e 0,07 do MEOH em relação à condição de miscibilidade encontrada no diagrama.

3.3.2 Síntese do biodiesel

As considerações físicas e químicas das matérias primas foram estimadas através do simulador na síntese do biodiesel. Entretanto, nem todas as propriedades envolvidas na reação encontram-se disponíveis na base de dados. O processo convencional inclui unidades de aprimoramento-purificação, remoção do catalisador e purificação do glicerol. Com o intuito de desenvolver a produção do biodiesel na unidade intensificada de destilação e reação, as unidades convencionais não serão abordadas. Assim, as propriedades para os componentes principais encontram-se na Tabela 10, enquanto os resultados dos outros componentes podem ser verificados no Apêndice E.

Tabela 10. Propriedades dos componentes – Síntese do biodiesel

Propriedade/Unidade	METHANOL	OOO	METHYL-O	GLYCEROL	NAOH	WATER	H3PO4	NA3PO4	METHYL-P
Gibbs Padrão de Formação GI (J/kmol)	-1,63E+08	2,97E+08	1,17E+08	4,47E+08	2,29E+08	2,29E+08	2,29E+08	2,29E+08	2,54E+08
Entalpia Padrão de Formação GI (J/kmol)	-2,01E+08	2,02E+09	6,26E+08	5,78E+08	2,42E+08	2,42E+08	2,42E+08	2,42E+08	7,01E+08
Entalpia de Vaporização (J/kmol)	3,53E+07	-	6,39E+07	6,64E+07	4,07E+07	4,07E+07	4,07E+07	4,07E+07	5,75E+07
Entalpia padrão de combustão (J/kmol)	-6,38E+08	3,28E+10	1,11E+10	1,48E+09	0	0	0	0	9,96E+09
Peso Molecular	32,0422	885,449	296,494	92,0947	-	18,0153	-	-	270,456
Pressão Crítica (N/m²)	8,08E+06	322432	1,28E+06	7,50E+06	2,21E+07	2,21E+07	2,21E+07	2,21E+07	1,24E+06
Gravidade Específica Padrão	0,7962	0,911369	0,872404	1,26124	1	1	1	1	0,869994
Temperatura de Ebulição (K)	337,85	813,739	617	561	373,15	373,15	373,15	373,15	597,7
Temperatura Crítica (K)	512,5	943,23	764	850	647,096	647,096	647,096	647,096	oo762,2
VB (cum/kmol)	0,0427452	2,70798	0,489087	0,08685	0,0188311	0,0188311	0,0188311	0,0188311	0,442809
Volume Crítico (cum/kmol)	0,117	3,25102	1,06	0,264	0,0559472	0,0559472	0,0559472	0,0559472	1,15

Fator de Compressibilidade de Crítica	0,222	0,107	0,214	0,28	0,229	0,229	0,229	0,229	0,224
---------------------------------------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------

Propriedades termoquímicas, como entalpia e entropia, são apresentadas a condições standard e experimentos reportados pelos autores em gás ideal. Assim, propriedades como o peso molecular e condições críticas são levadas em consideração para atingir as necessidades da unidade intensificada e o equilíbrio.

A reação de transesterificação acontece na presença de álcool e do catalisador NaOH e o excesso do álcool garante a produção do biodiesel. Em consideração ao desenvolvimento de projeto conceitual da unidade intensificada de produção com aproveitamento de energia, a separação eficiente dos ácidos graxos (*Fatty acid methyl ester* - FAME) não será desenvolvida, uma vez que a obtenção dos FAME não constitui o objetivo principal deste trabalho

Através dos modelos termodinâmicos NRTL (*Non-Random Two Liquid*) e SRK (*Rendlich-Kwong-Soave*) estimaram-se algumas propriedades de atividade do equilíbrio, no entanto o UNIFAC-Dormund foi utilizado para o estudo do equilíbrio e estimativa de propriedades físicas de maneira global.

A pressão de vapor dos componentes e o equilíbrio dinâmico, observados a determinada temperatura, são fundamentais para o processo. Dessa forma, os catalisadores constituem uma parte chave da reação e são estudados pela *equação de Antoine*, devido a sua natureza e função na reação. Os parâmetros utilizados constam apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros para estimativa da pressão de vapor da equação de Antoine

Componente	NaOH	H3PO4	Na3PO4
Temperatura	C		
Constante	Bar		
1	-1,00E+20	-31,5129	-1,00E+20
2	0	0	-
3	273,15	273,15	273,15
4	0	0	-
5	0	0	-
6	0	0	-
7	0	0	-
8	-273,15	-0,15	-

9	1726,85	199,85	-
---	---------	--------	---

A cinética da reação foi descrita através da equação de potência, considerando-se que: a equação foi descrita em concentração molar, o fator de temperatura exponencial é considerado zero e as características para o fator pré-exponencial e energia de ativação foram obtidos através da cinética da transesterificação para o óleo de palma (NARVAEZ et al., 2007).

Os parâmetros binários foram estimados pelo simulador desenvolvendo cálculos das propriedades físicas. Assim, uma análise dos componentes e seu comportamento no equilíbrio baseado no modelo Rendlich Kwong-Soave e NRTL foram utilizados para o tratamento geral com o UNIFAC—DMD. Para facilitar os cálculos, utilizamos o modelo de estimativa de parâmetros *Estimate all missing parameters* para trabalhos de equilíbrio. Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros binários Modelo NRTL – Síntese de biodiesel

Componete i	METHANOL	METHANOL	METHANOL	METHANOL	METHANOL	GLYCEROL	GLYCEROL	GLYCEROL	GLYCEROL
Componete j	GLYCEROL	NAOH	WATER	H3PO4	NA3PO4	NAOH	WATER	H3PO4	NA3PO4
Temperatura					C				
AIJ	0	-0,693	-0,693	-0,693	-0,693	-0,732	-0,732	-0,732	-0,732
AJI	0	2,73	2,73	2,73	2,73	-1,25	-1,25	-1,25	-1,25
BIJ	547,83	172,99	172,99	172,99	172,989	170,92	170,92	170,92	170,92
BJI	-218,52	-617,27	-617,27	-617,27	-617,27	272,61	272,61	272,61	272,61
CIJ	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DIJ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EIJ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EJI	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FIJ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FJI	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TLOWER	25	24,99	24,99	24,99	24,99	25	25	25	25
TUPPER	62,5	100	100	100	100	290	290	290	290

A base de dados de biodiesel, disponível no simulador, forneceu as propriedades termofísicas dos tri-, di- e monoglicerídeos. O sistema apresenta um

azeótropo com os componentes a 726,45°K, temperatura esta que limita a operação de recuperação do componente valioso no processo. A Figura 13 traz o diagrama ternário, com glicerol, oleato e metanol como como componentes de interesse.

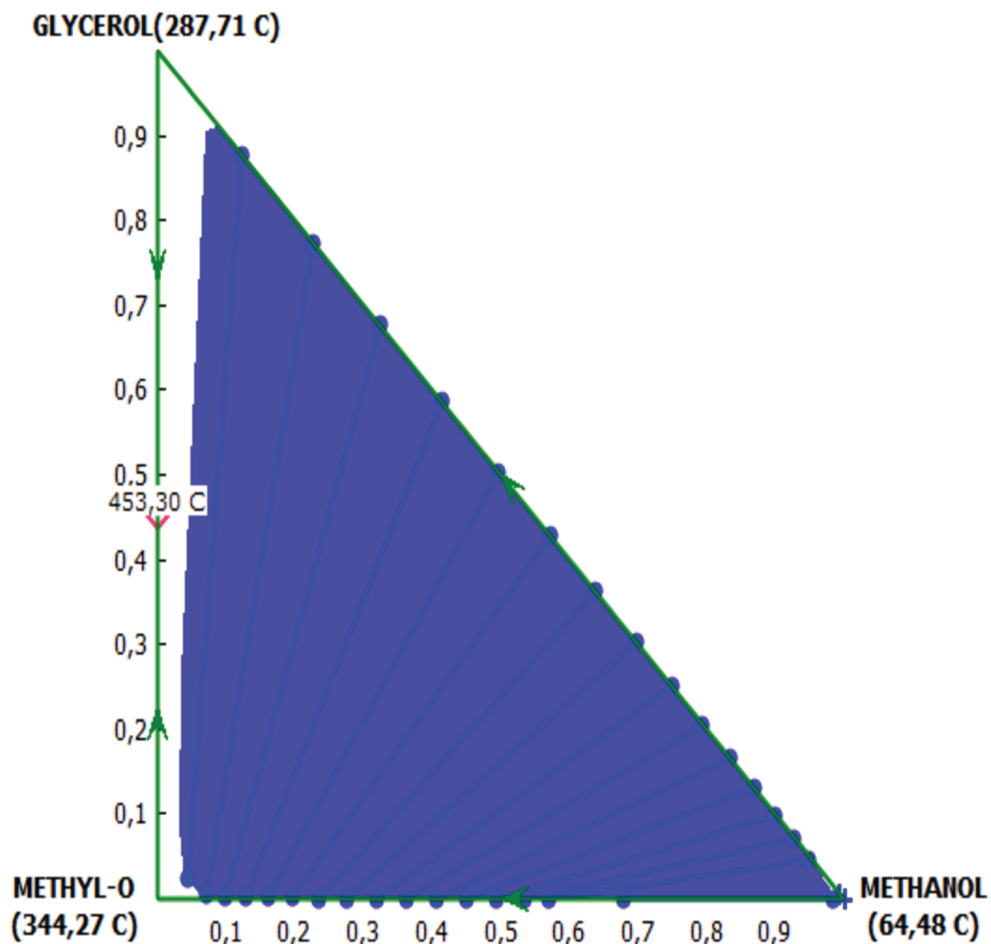


Figura 13. Diagrama GLYCEROL, METHYL-O e METHANOL

O ponto azeotrópico é atingido a 726,45°K, descrevendo uma base molar de 0,45 e 0,55 para o glicerol e oleato (GLYCEROL e METHYL-O), respectivamente. A linha de união do gráfico, em verde, não está representada dentro do domo, uma vez que os componentes são subprodutos da reação.

3.3.3 Equilíbrio e energia disponível

Os modelos termodinâmicos avaliados foram UNIFAC, UNIFAC-DMD UNIQUAC, NRTL, PENG ROBINSON. Uma vez estudadas as propriedades dos

componentes e as fases presentes na operação, os modelos UNIFAC e UNIFAC-DMD foram escolhidos para a síntese do TAME e do biodiesel, respectivamente. Além de serem sugeridos na literatura, esses modelos apresentam maior faixa de aplicabilidade para os componentes de estudo, dadas as condições de operação. O método certo de análise “*property method selection*” do simulador Aspen Plus V9® foi utilizado para uma validação prévia dos modelos possíveis disponíveis no simulador, os descritos pelos autores e os modelos selecionados no simulador.

O modelo UNIFAC utiliza a contribuição molecular e uma interação de parâmetros grupo a grupo para a predição e para o cálculo dos coeficientes de atividade. O UNIFAC-DMD utiliza a equação de estado Rendlish-Kwong-Soave, baseado no método RK-Soave, calculado pelo equilíbrio binário e determinado pelas fases. As temperaturas mínimas e máximas para esse método são, respectivamente, 290°K e 420°K. O método permite a predição do equilíbrio Líquido-Vapor (LVE) e Líquido-Líquido (LLE). Já o UNIFAC-Dortmund apresenta maior dependência entre os parâmetros, a temperatura e o calor de mistura (FREDENSLUND et al., 1977).

Para as simulações, a energia disponível em cada estágio é calculada por meio da entalpia ΔH , presente no subsistema (prato ou estágio). Uma vez conhecidas as entalpias do líquido e do vapor ao longo da coluna, é possível estabelecer a quantidade de energia disponível para a troca de energia e, assim, a consideração do calor de reação. A transferência de energia é dada por meio de interconexões térmicas diretas entre as seções (prato a prato). Para cada estágio, é especificada a quantidade de energia a ser transferida, sendo estabelecida pela análise da entalpia em cada estágio. Nessa etapa de estudo conceitual e desenvolvimento, parâmetros como a área de transferência A e o coeficiente global de transferência de calor U , bem como seu produto, conhecido como *overall*, são estabelecidos pela condição de sistema em estado estacionário. O *overall* é proporcional à energia em forma de calor, estimado previamente através das diferenças de entalpia nos estágios.

Capítulo 4 - Metodologia

4.1 Esquema para o design do projeto

A metodologia adotada para o design do processo é apresentada na Figura 14. Inicialmente, realiza-se uma simulação da coluna de destilação reativa, buscando a convergência dos produtos (TAME e biodiesel) em um único estágio. Em seguida, procede-se a separação preliminar em relação ao número de pratos, com o objetivo de facilitar as separações subseqüentes e o trabalho da região reativa. Para o processo de destilação reativa e inclusão do arranjo de coluna interna para o aproveitamento da energia, que gera as maiores causas de divergências dos sistemas, foram criados três *shortcut* de convergência. O primeiro é responsável pela convergência da destilação (reciclagem e quantidade de energia para o equilíbrio), enquanto o segundo refere-se à convergência da reação (região reativa da coluna). Por fim, o terceiro é responsável pela convergência da unidade com aproveitamento da energia (coluna concêntrica acoplada). Dessa forma, a simulação é realizada, garantindo a convergência do sistema.

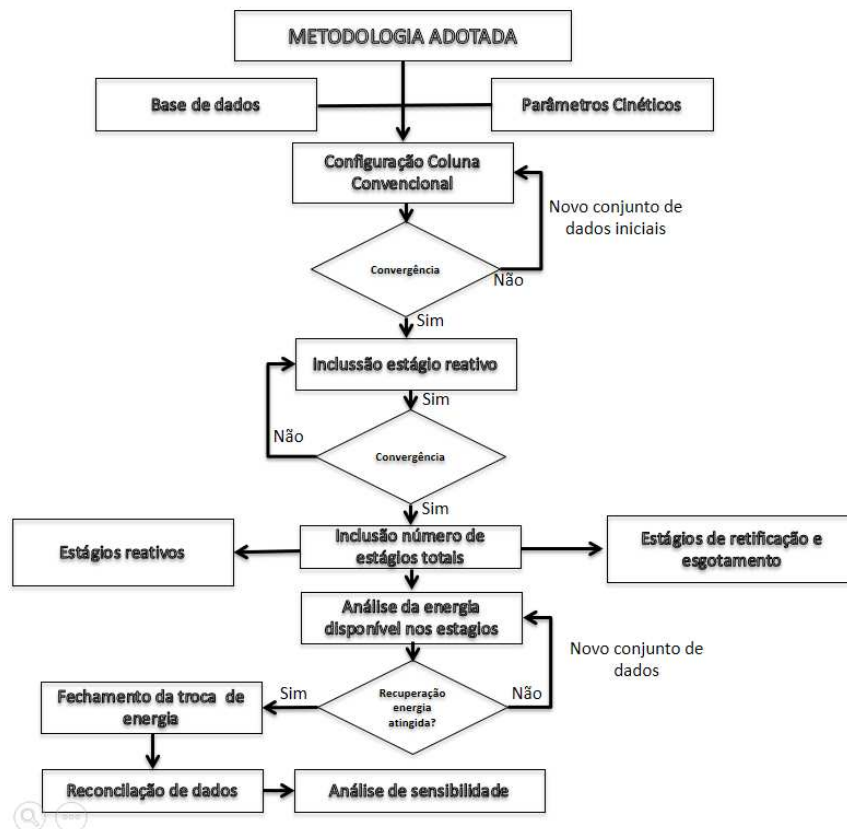


Figura 14. Metodologia adotada para o design do processo

4.2 Estrutura das simulações

Os estudos de simulação foram planejados para dois processos de estudo: obtenção de TAME e biodiesel (Figura 15). Assim, o desenvolvimento do projeto conceitual refere-se à simulação de três tipos de sistemas de estudo. A primeira simulação descreve uma unidade de coluna de destilação reativa chamada S-1.0. O segundo sistema descreve uma destilação reativa modificada na configuração HIDiC, sem acoplamento térmico, chamada S-2.0. Finalmente, o terceiro sistema de destilação reativa com integração interna de calor (r-HIDiC), chamado S-3.0, constitui a configuração final de suporte para o desenvolvimento do novo sistema, chamado rM-HIDiC. Atualmente, a configuração da coluna HIDiC não é um projeto com arranjo único: diferentes possibilidades de interconexão térmica são objeto de avaliação por diferentes centros de pesquisa no mundo. Assim, os estudos de simulação estabelecidos no presente trabalho desenvolvem uma alternativa de troca de energia por meio do simulador. A troca de energia do processo é dada através de correntes de energia entre as seções de retificação e esgotamento. A Figura 15 traz uma representação da estrutura de estudo de simulação.

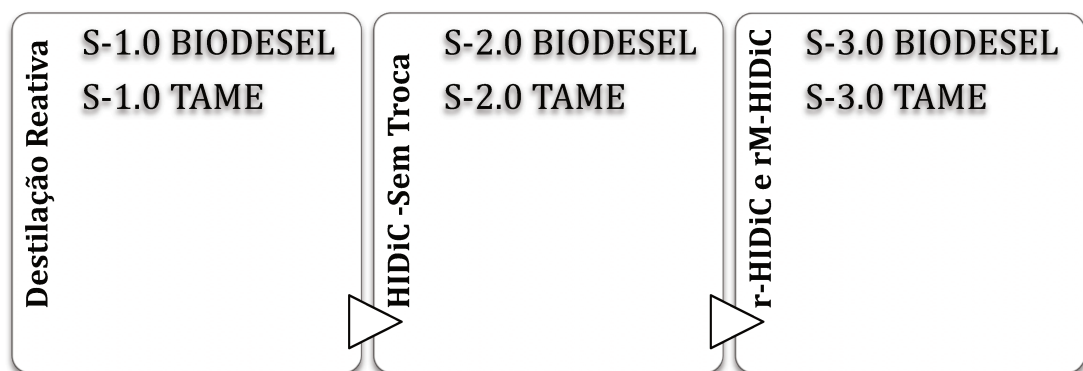


Figura 15. Representação da estrutura de estudo das simulações

Assim, os sistemas foram agrupados por tipologia, sendo S-1.0 o estudo da destilação reativa, S-2.0 a configuração HIDiC sem troca de energia e S-3.0 o desenvolvimento do novo sistema de separação e reação com aproveitamento energético. O procedimento estabelecido para a simulação da coluna reativa e

convergência para a produção dos sistemas propostos obedeceu os seguintes passos:

Passo 1. Selecionar os componentes puros e as propriedades específicas da mistura multicomponente a ser usada na simulação.

Passo 2. Determinação do modelo termodinâmico para o cálculo das propriedades e interação dos componentes.

Passo 3. Caracterizar as condições de entrada, como vazão de alimentação, condições de pressão e temperatura da corrente de alimentação e composição da alimentação.

Passo 4. Inserir na área de trabalho (*flow sheet*) uma coluna *radfrac* junto com correntes de material necessárias para a entrada e saída dos fluidos do processo.

Passo 5. Descrever as reações químicas que modelam o processo, suas constantes cinéticas e velocidade de reação. No presente trabalho, utilizou-se o sistema *power low*.

Passo 6. Estabelecer os parâmetros de operação da unidade destiladora. Entre eles, pode-se citar número de pratos, tipo de refeedor e condensador, relação entre compressão e despressurização.

Passo 7. Simulação do sistema.

Passo 8. Inclusão das correntes de troca energética.

Apesar das características e condições de operação da coluna serem especiais para cada tipo de mistura, o procedimento descrito permite desenvolver a simulação da unidade de separação e reação. Assim, os principais focos deste estudo são desenvolvimento da intensificação de separação e reação química, o entendimento fenomenológico e o cálculo da energia disponível. Especificamente, o processo intensificado descreve uma modificação quanto o conceito da coluna de destilação reativa, incluindo uma nova configuração e arranjo interno da coluna com implementação da integração energética. Assim, três sistemas de simulação foram desenvolvidos para os sistemas TAME e biodiesel: (1) adotando a coluna de destilação reativa como sistema S-1.0; (2) o sistema S-2.0 de destilação reativa na configuração r-HiDiC sem acoplamento térmico, desenvolvido como passo intermediário do processo para facilitar a convergência; (3) o sistema S-3.0 de destilação reativa, modificado com integração interna de calor (rM-HiDiC).

Os modelos termodinâmicos são usados para estimar o equilíbrio na coluna reativa e o sistema intensificado com integração da energia. Os parâmetros binários para os modelos UNIF-DMD (biodiesel) e UNIFAC (TAME) serão mantidos como modelos termodinâmicos para o cálculo e síntese nos dois casos de estudo. O conceito de recuperação energética apresentado por Levenspiel foi adotado para o estudo da quantidade de energia disponível para a troca entre as seções. A modelagem pode ser simplificada, considerando-se fluxo em pistão, fluxo misturado, fluido totalmente misturado, alimentação não misturada e fluido em repouso (TAKAMATSU et al., 1997).

A quantidade de energia q usada para o desenvolvimento das simulações foi calculada a partir da seguinte equação:

$$q = \Delta H \quad (4.1)$$

Onde q é a taxa de calor transferida no estágio (entre seções) e j é o estágio em análise de transferência de energia. A taxa máxima de energia transferida é calculada a partir das entalpias do fluido em cada estágio n e essa equação é descrita considerando-se ausência de trabalho mecânico.

O procedimento estabelecido na simulação da coluna r-HiDiC e rM-HiDiC obedece os seguintes passos:

Passo 1. Inserir na área de trabalho (*flowsheet*) duas colunas *radfrac*, que modelam as seções de retificação e esgotamento da coluna r-HiDiC e rM-HiDiC. Também é necessário incluir um compressor e uma válvula, que permitirão a pressurização e despressurização ao longo do novo sistema.

Passo 2. Interconexão de correntes: inicialmente as correntes de alimentação (reativos e reagentes) são inseridas nos estágios de alimentação (localizados na seção de esgotamento ou retificação em relação às características da reação endotérmica ou exotérmica).

Passo 3. Estabelecer os parâmetros de operação da unidade destiladora. Entre eles, pode-se citar número de pratos, tipo de refeedor e condensador, relação entre compressão e despressurização.

Passo 4. Cálculo da coluna de destilação reativa sem integração de energia.

Passo 5. Realizar interconexões térmicas entre estágios ao longo da coluna. Finalmente, a coluna simulada será o sistema de destilação reativa com integração interna de calor r-HIDiC e rM-HIDiC.

Passo 6. Para o desenvolvimento do sistema modificado rM-HIDiC, são eliminados o compressor e condensador da unidade retificadora.

4.3 Projeto conceitual de coluna

Um desafio da configuração do sistema consiste na distribuição simétrica de pratos. Até o momento, não existem trabalhos que apresentem de forma detalhada a disposição dos estágios (estágios simétricos, tamanho de estágio, em que um estágio pode intercambiar com dois estágios da outra seção, entre outros). Os estudos publicados especificam diferentes possibilidades de integração interna na coluna, entretanto trabalhos referentes ao design interno ainda se encontram em processo de avaliação. Uma importante questão a respeito da configuração refere-se à quantidade de estágios na seção de esgotamento e retificação da coluna intensificada. Consequentemente, o projeto desenvolve-se em função da mistura que deverá ser separada e suas condições de operação.

O efeito da compressão do vapor, realizada pelo compressor, é fundamental para o desenvolvimento do processo, devido ao fato de que a energia requerida pelo refeedor deve ser relativamente menor do que a requerida pelo processo convencional. Além disso, há efeitos de queda de pressão nas seções, de modo que elevadas reduções de pressão representam diferenças de temperatura baixas para a troca de energia.

A Figura 16 traz um esquema de fluxo do processo da coluna de destilação reativa, representando uma estrutura típica de unidade de destilação reativa com matérias primas misturadas previamente. A configuração da unidade de destilação com integração interna de calor é apresentada na Figura 17, através de um esquema que representa a troca térmica entre seções.

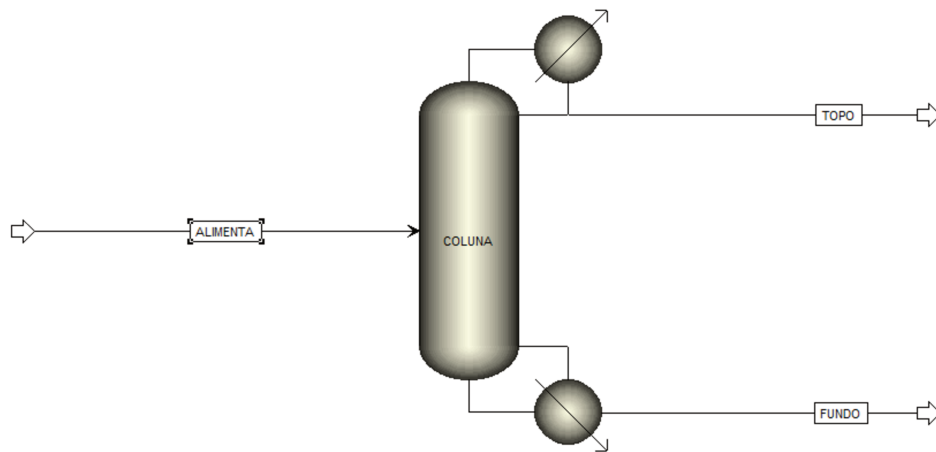


Figura 16. Esquema de fluxo da coluna de destilação reativa

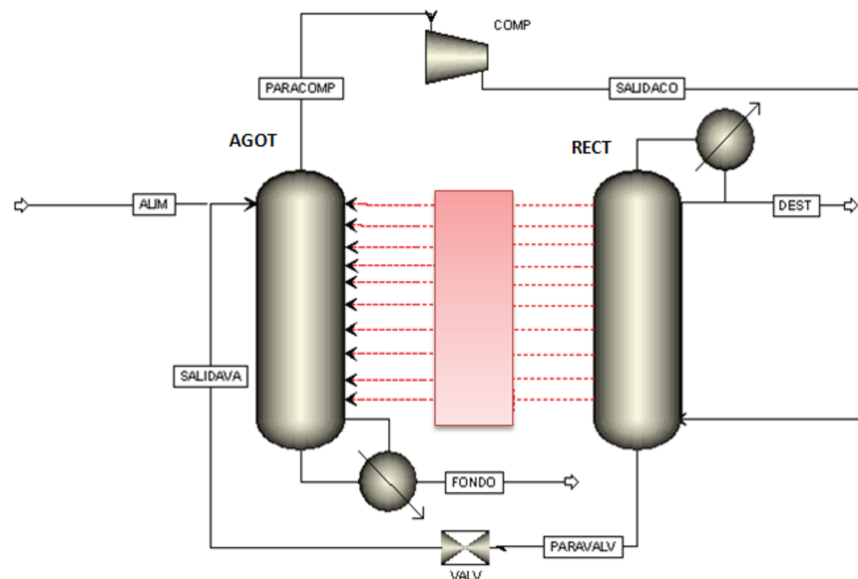


Figura 17. Esquema de fluxo da coluna de destilação reativa com integração de energia r-HIDiC tradicional

Para o desenvolvimento das simulações, a energia presente em cada estágio é estimada por meio da diferença de entalpias (Equação 4.1). A transferência de energia ocorre através de interconexões térmicas diretas entre as seções, realizadas prato a prato, especificando a quantidade de calor constante trocado, fundamentada no perfil de entalpia estimado.

A nova proposta de arranjo de coluna é apresentada na Figura 18, constituindo uma modificação do arranjo de Coluna r-HIDiC. A nova configuração recebe o nome de rM-HIDiC.

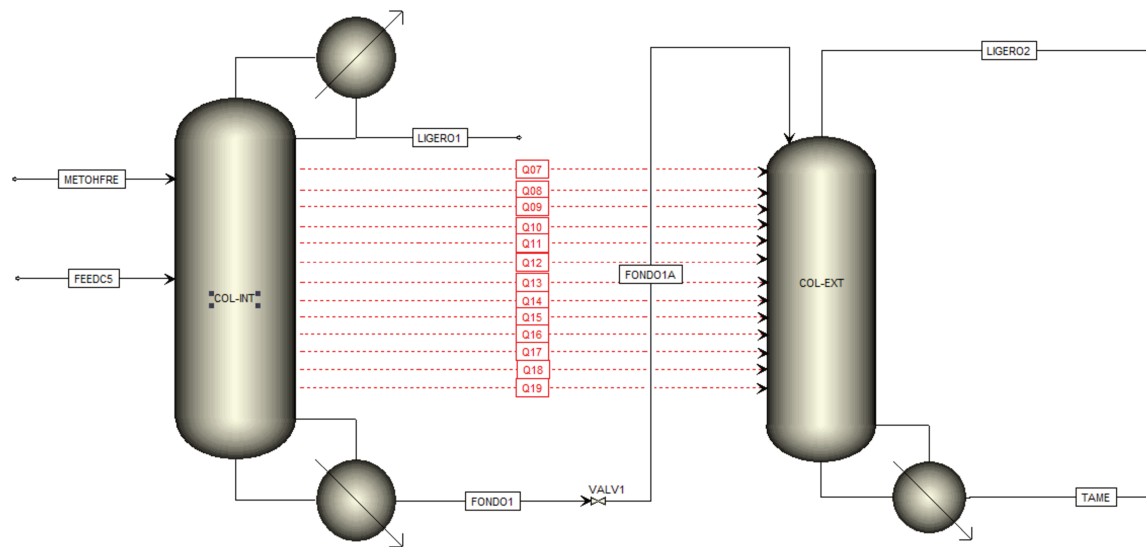


Figura 18. Esquema de fluxo da coluna de destilação reativa modificada com integração de energia rM-HIDiC

A nova configuração desenvolvida apresenta uma modificação com relação ao conceito de r-HIDiC, em que tradicionalmente é utilizado um compressor, e na interconexão do sistema. Assim, a rM-HIDiC inclui o condensador e refeedor da coluna de destilação convencional e traz na outra seção unicamente o refeedor, eliminando a necessidade do compressor entre as seções.

Capítulo 5 - Resultados

5.1 Sistema TAME S-1.0 e S-3.0

Nesse sistema, ocorrem duas reações de esterificação e uma de isomerização. A dinâmica da reação e separação na síntese do TAME foi definida pela alimentação na seção reativa, sendo alimentado o C5 com metanol. Para o projeto de rM-HiDiC, uma integração energética termicamente acoplada foi estabelecida entre as duas seções. A obtenção do TAME ocorre pelas reações paralelas de isomerização dos isoamilenos. Assim, duas reações de esterificação, em que metanol (MeOH) reage com dois isoamilenos o 2-metil- 1-buteno (2M1B) e 2-metil- 2-buteno (2M2B) ocorrem ao longo da coluna.

Tipicamente, os isoamilenos são alimentados na coluna através de uma corrente misturada de hidrocarbonetos tipicamente obtida da unidade de craqueamento catalítico (FCC), industrialmente chamada C5. Sua sua composição está representada na Tabela 13. As simulações da unidade de destilação reativa foram validadas a partir dos resultados dos trabalhos apresentados por Muhammad e William (2004), calculando os mesmos resultados apresentados no processo que inclui um reator e posteriormente uma unidade reativa.

Tabela 13. Composição típica do C5

Componente	% Molar
2M1B	8,23%
2M2B	15,85%
n-Pentano	8,50%
i-Pentano	48,20%
1-Penteno	3,66%
2-Penteno	15,55%

Os parâmetros da reação utilizados foram descritos pelo modelo *power-law*, disponível no simulador, enquanto a cinética foi descrita por Kiviranta-Paakoomen (1998).

$$R_1 = A_{f1} e^{\frac{-E_{f1}}{RT}} x_{2M1B} x_{MeOH} - A_{b1} e^{\frac{-E_b}{RT}} x_{TAME} \quad (5.1)$$

$$R_2 = A_{f2} e^{\frac{-E_{f2}}{RT}} x_{2M2B} x_{MeOH} - A_{b2} e^{\frac{-E_b}{RT}} x_{TAME} \quad (5.2)$$

$$R_3 = A_{f3} e^{\frac{-E_{f3}}{RT}} x_{2M1B} x_{MeOH} - A_{b3} e^{\frac{-E_b}{RT}} x_{2M2B} \quad (5.3)$$

Onde $A_{f1,2,3}$ e $A_{b1,2,3}$ ($\text{kmol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$) são os fatores pré-exponenciais, direto e inverso, respectivamente; $E_{f1,2,3}$ e E_b (kJ mol^{-1}) representam a energia de ativação, direta e inversa; X_i é a fração molar do componente na fase líquida; T (K) é a temperatura; e R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) a constante dos gases ideais. Os parâmetros da cinética são descritos a seguir na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros da cinética e calor de reação

Reação	A_{f1} ($\text{kmol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$)	E_{f1} (kJ mol^{-1})	A_{b1} ($\text{kmol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$)	E_{b1} (kJ mol^{-1})	$\Delta H_{\text{reação}}$ (kJ/mol)
R ₁	1.3263×10^8	76.1037	2.3535×10^{11}	110.5409	-34.44
R ₂	1.3718×10^{11}	98.2302	1.5414×10^{14}	124.9940	-26.76
R ₃	2.7187×10^{10}	96.5256	4.2933×10^{10}	104.1906	-7.67

Como resultado do estudo termoquímico, foi observado um comportamento azeotrópico, apresentado entre o metanol e componentes da mistura de C5. A pressão apresenta uma relação direta com o processo e o isopentano aparece de forma majoritária na corrente de C5.

Gomes e Gomes da Silva (2012) descrevem o comportamento da mistura binária azeotrópica a diferentes pressões (Fig. 19). Observa-se que o ponto de azeotropia se desloca para a direita em consequência da redução na pressão do sistema, ou seja, o azeótropo diminui em relação à pressão de operação. O processo convencional visa uma sequência de unidades destiladoras na recuperação de metanol, outra para o produto de interesse e finalmente outra para inertes.

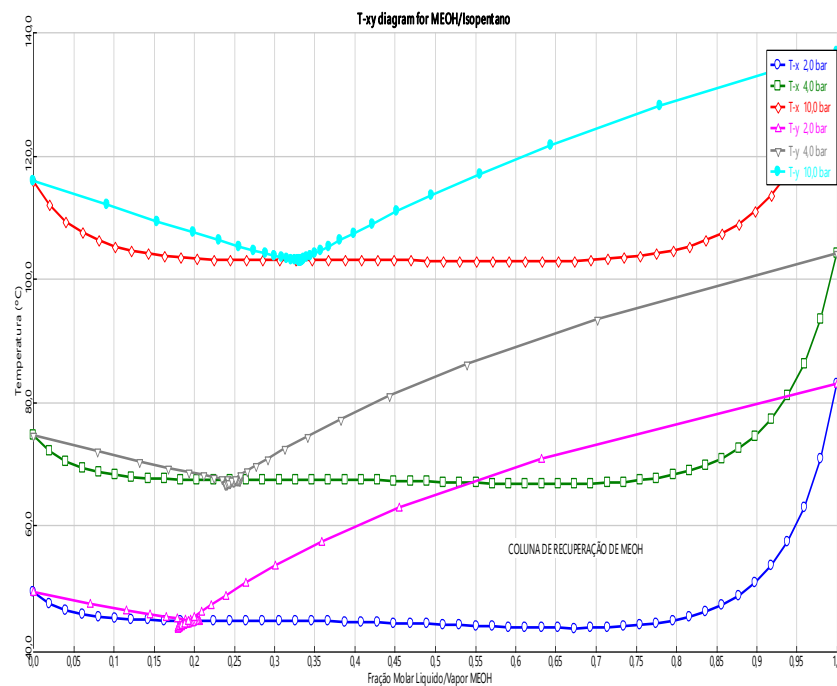


Figura 19. Diagrama T-xy da mistura Metanol-Isopentano (GOMES; GOMES DA SILVA, 2012)

Os parâmetros utilizados na simulação de síntese do TAME foram inseridos de forma semelhante para as duas configurações (S-1.0 e S 3.0), de acordo com a Tabela 15. Os parâmetros iniciais, como vazão de fluxo da alimentação (composição), número de estágios, condições de operação e alimentação foram obtidos a partir da literatura (PRADO; FAIR, 1990; MUHAMMAD; WILLIAM, 2004) como ponto de partida e validação da simulação base de destilação reativa.

Tabela 15. Parâmetros da simulação das colunas de destilação RC e rM-HIDiC

Item	RD	rM-HIDiC Seção Reativa/Seção Retificadora	Item
Estágios totais	33	25/15	Composição
Razão de Refluxo	4	6/0	MeOH
Temperatura da alimentação (°K)	321,5	321/313	2M2B
Pressão (kPa)	400	680/100	TAME
Reativo		Metanol	Inerte

O número de pratos na unidade rM-HIDiC diminui a altura da unidade em comparação com o RD e a temperatura é igual na seção de esgotamento e na RD. A simulação das unidades utilizaram o bloco *radfrac* disponível no *model library* do

simulador, além das bases de dados de componentes, as propriedades e os métodos termodinâmicos disponíveis. A simulação permite o desenvolvimento do estudo rigoroso da separação em múltiplos estágios, permitindo compreender a eficiência de murphree, planejar a possibilidade de desenho de prato e finalmente facilitar o estudo de curvas de calor (MURPHREE, 1925).

As especificações da simulação foram estabelecidas para o equilíbrio entre estágios, assumindo-se uma mistura perfeita e convergência azeotrópica. Adotou-se uma numeração crescente dos estágios no sentido do fundo. Os resultados estimados apresentam uma diferença relativa entre os balanços de massa dos componentes de 0,5%, indicando que a convergência atingiu resultados confiáveis, pela representação ajustada dos modelos termodinâmicos, os componentes e o equilíbrio. O desenho conceitual suportado por computador é uma representação aproximada do sistema, uma vez que o simulador não contém a coluna como opção pré-estabelecida. O estudo da modelagem permitiu determinar a possibilidade de modelar (entenda-se modelar como a realização de configurações no software Aspen Plus V9®) a coluna com as ferramentas presentes no software.

5.1.1 Simulação TAME S-1.0

A unidade reativa procura retirar o pré-reator do processo convencional. Para isso, as condições estudadas foram semelhantes às do processo convencional e RD para a validação da simulação baseada em estudos disponíveis na literatura (PRADO; FAIR, 1990; GADALLA et al., 2007; NAKAIWA et al., 1998). A coluna obtém uma conversão do TAME de 95% em uma taxa de produção de 187 kmol/h, sem incluir o pré-reator do processo convencional e mantendo-se a coluna em operação a 4 bar como condição de pressão da unidade convencional.

Na Tabela 16, são apresentadas as variáveis do processo simulado e os balanços de material e energia do sistema. A vazão molar, as condições da temperatura e pressão das principais correntes envolvidas no processo convencional, a inclusão de uma unidade de recuperação de reagentes não convertidos e a recuperação do metanol são relevantes para o sistema. Mesmo sendo utilizada uma modificação da pressão na unidade, processo para separar o metanol em uma concentração mais elevada – e para que este seja reaproveitado –

requer outra operação adicional para o caso do sistema convencional. Os resultados são descritos na Tabela 17.

Tabela 16. Processo simulador S-1.0

COMPONENTE (kmol/h)	ENTRADA	SAÍDA	GERAÇÃO
MEOH	220,0	33,0	-187,0
1-PENTEN	36,4	36,4	0,0
2-PENTEN	121,2	121,2	0,0
NC5	103,0	103,0	0,0
IC5	484,8	484,8	0,0
2M1B	84,8	28,5	-56,3
2M2B	169,7	39,0	-130,7
TAME	0,0	187,0	187,0
Vazão Molar (kmol/h)	1220	1034,81	-185,189
Balanço de Massa Global (kg/h)	78368,8	78368,8	-
Balanço de Energia Global (J/kmol)	-4,84x10 ⁷	-4,84x10 ⁷	-

Tabela 17. Resultados da simulação do processo de produção de TAME S-1.0

Vazão molar (kmol/h)	MeOH	C5	TOPO	FUNDO
Metanol	234.9	0	47.7	0.1
1-PENTEN	0	36.3	36.3	0
2-PENTEN	0	121.2	120.4	0.779
NC5	0	103.0	103.0	0
IC5	0	484.8	484.8	0
2M1B	0	84.8	28.5	0
2M2B	0	169.6	38.9	0
TAME	0	0	0.004	187.034
Vazão Molar Total	235.0	1000.0	860.0	188.0
Temperatura (°K)	325.85	342.95	336.35	399.75
Pressão (bar)	4	4	2.8	2.9

A vazão molar de produção no fundo da unidade de RD S-1.0 atingiu as expectativas de produção de TAME em uma única unidade. No entanto, é necessário incluir outras unidades de separação para recuperar componentes chave como o metanol. A quantidade de energia requerida pelo sistema RD em kW

é de 39873,28 e 41369,1 para o refeedor e para o condensador, respectivamente. Assim, suportado nos dados da destilação reativa, a oportunidade de arranjo geométrico e potencial de energia é possível para o projeto de unidade intensificada. As condições do processo para o estudo dos sistemas S-1.0, S-2.0 e S-3.0 são apresentadas a seguir.

As configurações das unidades intensificadas e as especificações necessárias para a simulação são descritas na Tabela 18. Deve-se ressaltar que, de acordo com a modelagem do simulador, a numeração dos estágios é crescente no sentido do fundo da coluna. Uma descrição detalhada das especificações da unidade intensificada, características dos equipamentos de suporte, posição de alimentação e condição de queda de pressão são apresentados na Tabela 19.

Tabela 18. Parâmetros da simulação das colunas de destilação RC e r-HIDiC para produção de TAME

Item	RD	r-HIDiC	Item	RD & r-HIDiC
Estágios	36	18/18	Composição	(Fração molar)
Retificação (MPa)	4	10	MeOH	0.153
Esgotamento (MPa)	4	4	2M2B	0.011
Pratos reativos	7-13	8-16	TAME	0.102
Alimentação (kmol/h)	1230	1230	IC5	0.408
Reativo	Metanol	Metanol	Inerte	0.326

Tabela 19. Especificações do processo simulado TAME

Coluna HIDiC	
Queda de Pressão (MPa)	0
Posição de alimentação (Esgotamento)	1
Posição de alimentação (Retificação)	13
Vazão de refeedor (Esgotamento em base molar)	2,1
Vazão de refluxo (Retificação em base molar)	1,20
Tipo de refeedor (Esgotamento)	<i>kettle</i>
Tipo de Condensador (Retificação)	total
Tipo de Compressor	Isoentrópico
Coluna RD	
Queda de Pressão (MPa)	0
Posição de alimentação	14
Vazão de refeedor (Base molar)	2,1
Vazão de refluxo (Base molar)	1,21
Tipo de refeedor	<i>Kettle</i>
Tipo de condensador	Total

As condições de operação, vazões de fluxo de alimentação e composição foram mantidas para avaliar as configurações. Do estudo termoquímico, foi identificado o azeótropo mais importante da mistura. Os componentes voltam ao processo por recirculações na configuração r-HIDiC. Outras fenomenologias de comportamento binário acontecem em diferentes temperaturas e os resultados estimados são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Análise azeotrópica da produção de TAME (Base molar)

Temp (K)	Componente	MeOH	2M1B	2M2B	TAME	NC5	IC5	1-PENTE	2-PENTE
300,46		0,18	0,82	-	-	-	-	-	-
305,8		0,24	-	0,76	-	-	-	-	-
335,97		0,79	-	-	0,22	-	-	-	-
303,78		0,23	-	-	-	0,77	-	-	-
297,66	Par Binário	0,17	-	-	-	-	0,83	-	-
299,56		0,17	-	-	-	-	-	0,83	-
304,74		0,22	-	-	-	-	-	-	0,78
309,17		-	-	-	-	0,85	-	-	0,15
301		-	-	-	-	-	0,98	0,03	-

A análise dos pares binários mostra a concentração atingida em base molar às temperaturas de presença do azeótropo, sendo comum na presença do metanol. No entanto, a 309,17°K e 301°K, o NC5-2-Pentene e o IC5-1-Pentene apresentam comportamento azeotrópico nas condições de pressão estabelecidas. Para aprofundar o estudo, foi realizado o diagrama ternário para os componentes envolvidos na reação de esterificação e isomerização.

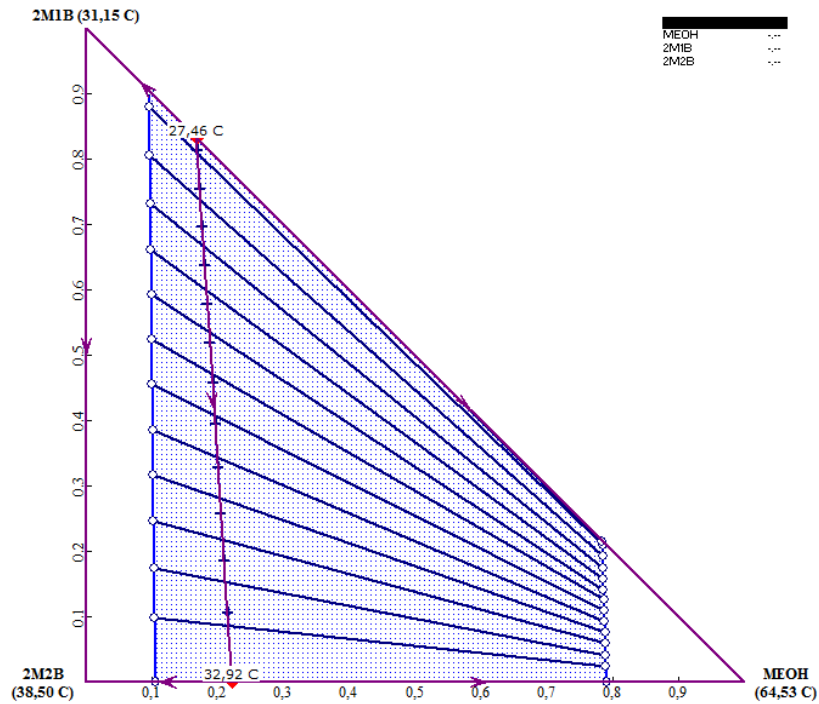


Figura 20. Diagrama ternário esterificação e isomerização na reação do TAME

O diagrama ternário apresenta a limitação das concentrações na interação dos componentes e mostra a região descrita para o equilíbrio a diferentes frações na região de solubilidade. Sabe-se a concentração inicial achando o comportamento da mistura sobre a linha de temperatura da entrada no sistema (entre 300°K (26,85°C) e 309°K (35,85°C)), localizando os pontos azeotrópicos mais importantes do sistema e, em consequência, sua temperatura.

Na coluna RD (S-1.0), a área de reação acontece em sete estágios ao longo da coluna de um total de 36 estágios, dentre os quais os estágios 23 e 28 são os de alimentação. O perfil de temperatura da RD é apresentado a seguir na Figura 21.

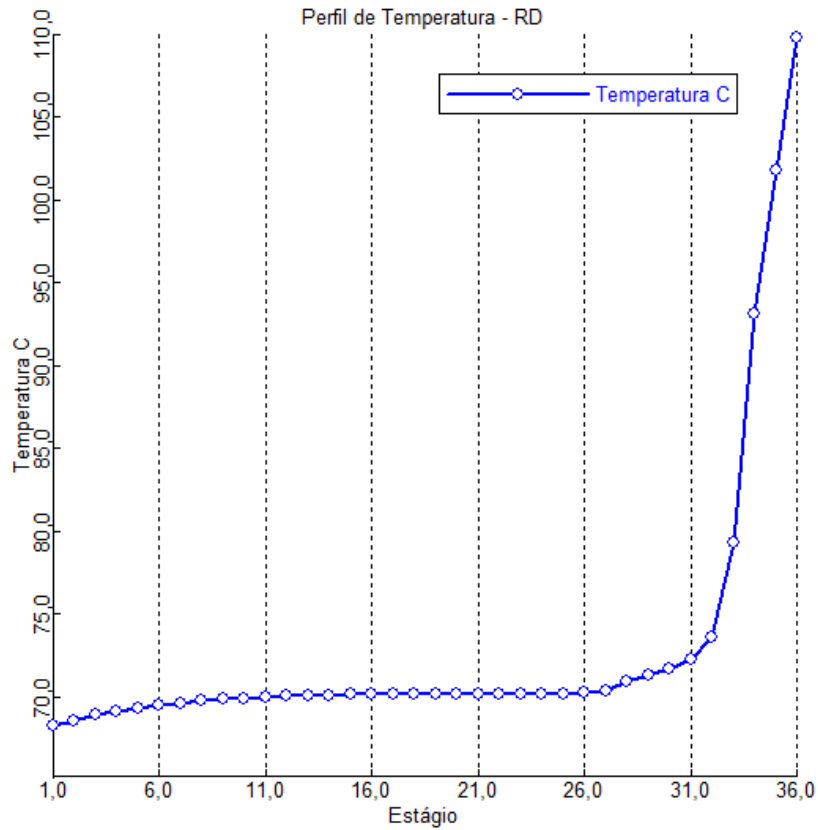


Figura 21. Perfil de temperatura RD - TAME (Leon et al., 2011)

O perfil descreve uma temperatura quase estável nos estágios reativos (65°C ($338,15^{\circ}\text{K}$) e 70°C ($343,15^{\circ}\text{K}$)), enquanto os outros estágios descrevem um incremento exponencial da temperatura. Por outro lado, o perfil de temperatura na configuração r-HIDiC (LEON et al., 2011) apresenta um comportamento proporcional ao longo da coluna.

Para o perfil de composições, a conversão estimada do TAME é baixa nas fases de vapor e líquida, devido ao azeótropo presente no sistema. O perfil das concentrações da fase de vapor é apresentado na Figura 22.

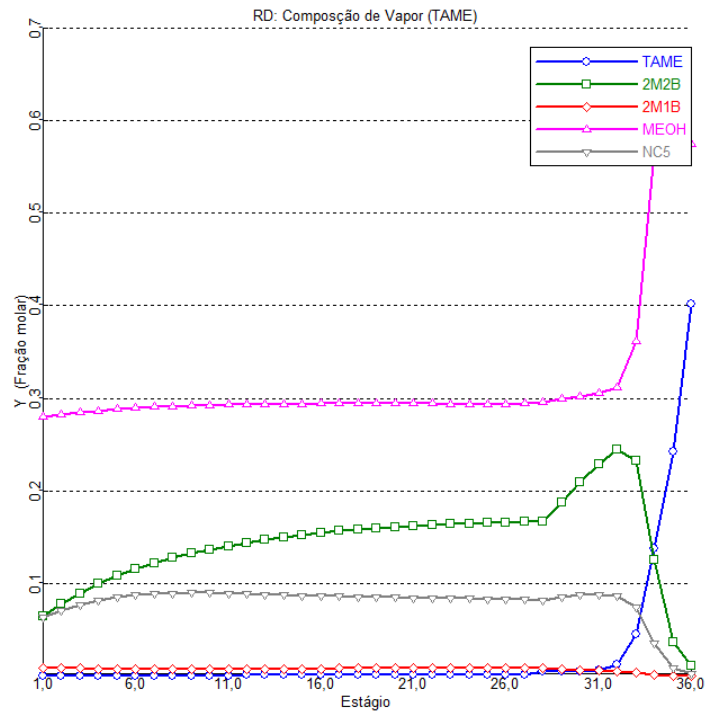


Figura 22. Perfil de concentrações na fase vapor RD – TAME

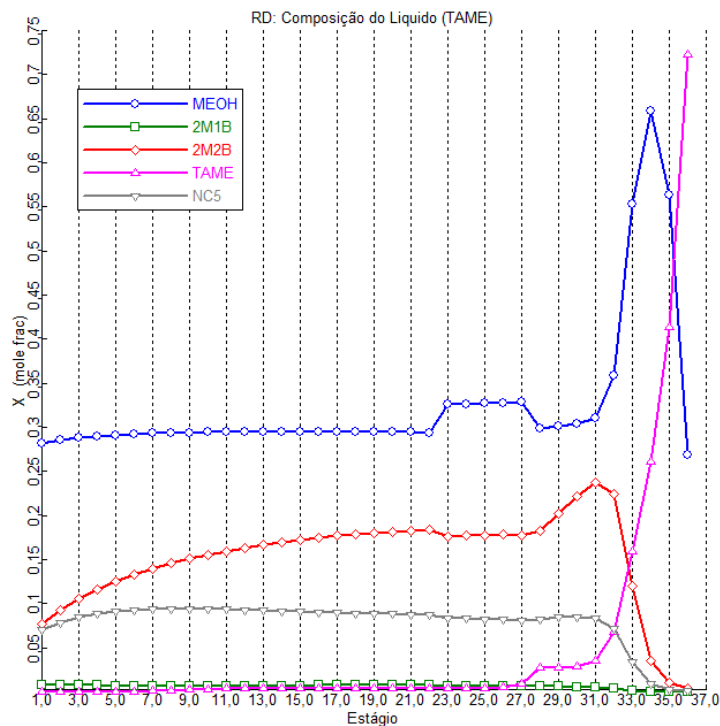


Figura 23. Perfil de concentrações na fase líquida RD – TAME

A partir dos perfis de concentração das fases, pode se observar que a concentração de TAME mais alta é atingida na fase líquida, devido ao fato de que a reação ocorre nessa fase. Os cálculos do consumo energético apresentam o condensador da coluna RD com um requerimento de energia de 43648,72 kW para

uma taxa de destilado de 0,35 kmol/s e de refluxo de 1,39 kmol/s para uma relação de refluxo de 4. Por outro lado, o refeedor no fundo requer 43153,52 kW para o aquecimento da mistura. A taxa de fundos e refluxo de fundo é de 0,06 e 1,38 kmol/s, respectivamente. Os perfis de composição na r-HIDiC para uma relação de pressão de 4:10 entre as seções de esgotamento e retificação alcançam uma concentração de 91% molar.

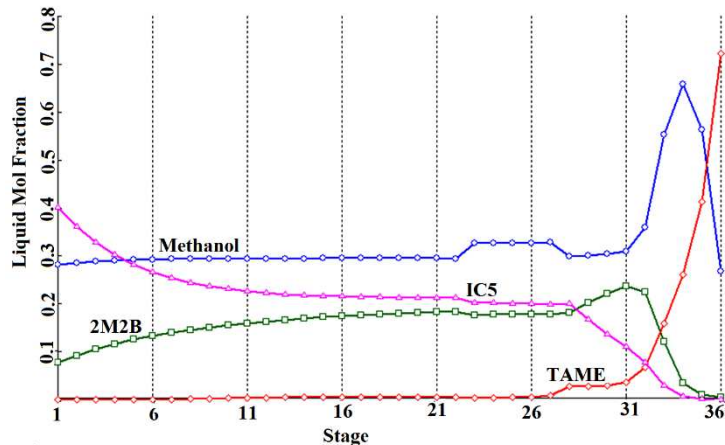


Figura 24. Perfil de concentrações na fase líquida R-HIDiC – TAME (LEON et al., 2011)

O perfil das concentrações na coluna r-HIDiC apresenta menos perturbações nos estágios ao longo da coluna em comparação com a configuração de coluna RD. Finalmente, o consumo energético da coluna RD é de 86,79 MW em comparação ao consumo da r-HIDiC, que é de 80,20 MW em condições similares de operação. Assim, a configuração intensificada consegue diminuir cerca de 8% da energia consumida para a produção do TAME em comparação com a RD.

5.1.2 Simulação TAME S-3.0

O novo sistema de coluna rM-HIDiC é uma configuração inédita, que não está disponível no simulador. Nesse novo sistema intensificado, a reação acontece na seção de esgotamento. Os perfis de temperatura estimados para a seção interna, onde acontece a reação (Figura 25) e para a seção externa (Figura 26), onde acontece o enriquecimento do componente, apresentam comportamentos especiais nas áreas reativa e de alimentação, conseguindo realizar a troca térmica da energia disponível.

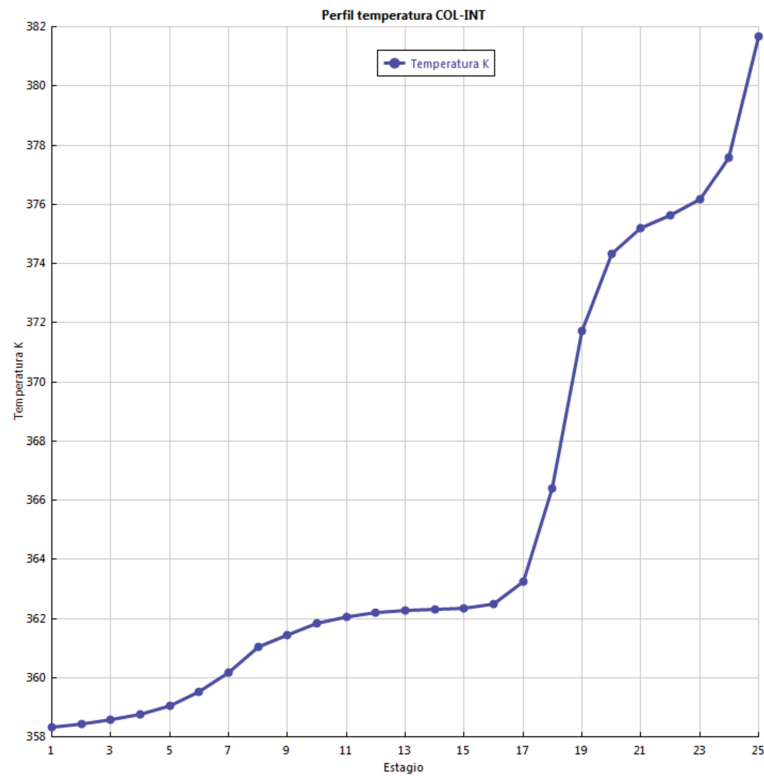


Figura 25. Perfil de temperatura na unidade reativa S-3.0

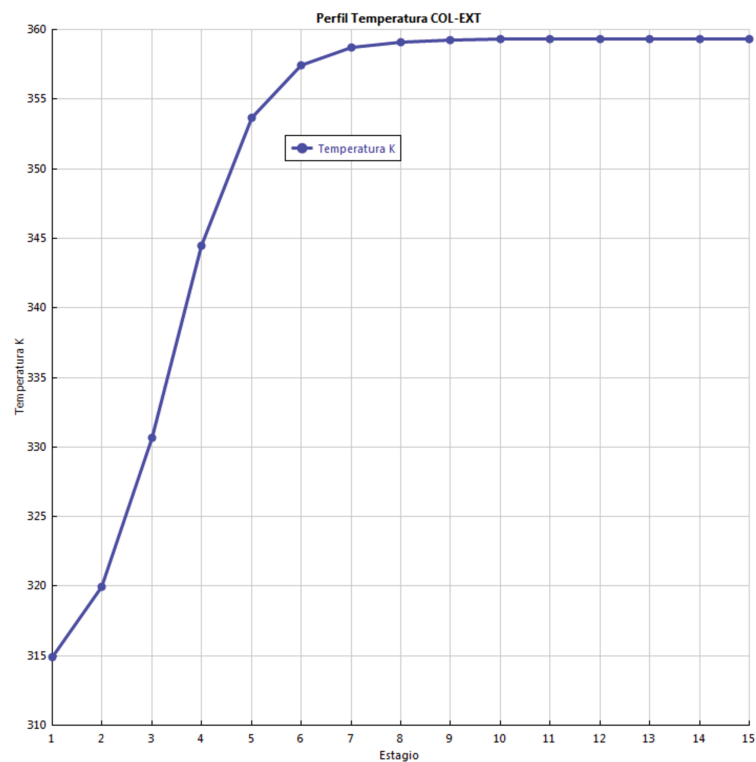


Figura 26. Perfil de temperatura na unidade retificadora S-3.0

A partir dos perfis simulados pode-se observar que a seção de retificação apresenta perturbações significativas entre os estágios 16 e 19, em relação às etapas em que a reação acontece em maior proporção. Perturbações menos

significativas acontecem nos estágios iniciais de cinco a nove. O perfil de temperatura da unidade retificadora descreve um comportamento exponencial constante, atingindo o ponto máximo de temperatura a cerca de 358K. A unidade é alimentada no estágio 1, assim o fluido resultante em maior proporção é o TAME. O incremento na temperatura mais representativo da seção retificadora ocorre entre os estágios dois e seis. Os estágios faltantes correspondem às zonas de equilíbrio líquido-vapor, com variação de temperatura mínima em relação à faixa de incremento do sistema.

A quantidade de energia trocada é fundamenta na disponibilidade de entalpia do estágio. Assim, é estabelecida uma troca máxima de energia sem afetar as condições de equilíbrio e da reação. Observa-se que os dois primeiros estágios da seção reativa liberam energia e apenas os últimos dois estágios recebem energia, devido ao fato de que nessas zonas, a energia é fornecida pelo condensador e pelo refeedor, respectivamente. O perfil de fluxo de calor trocado é apresentado na Figura 27.

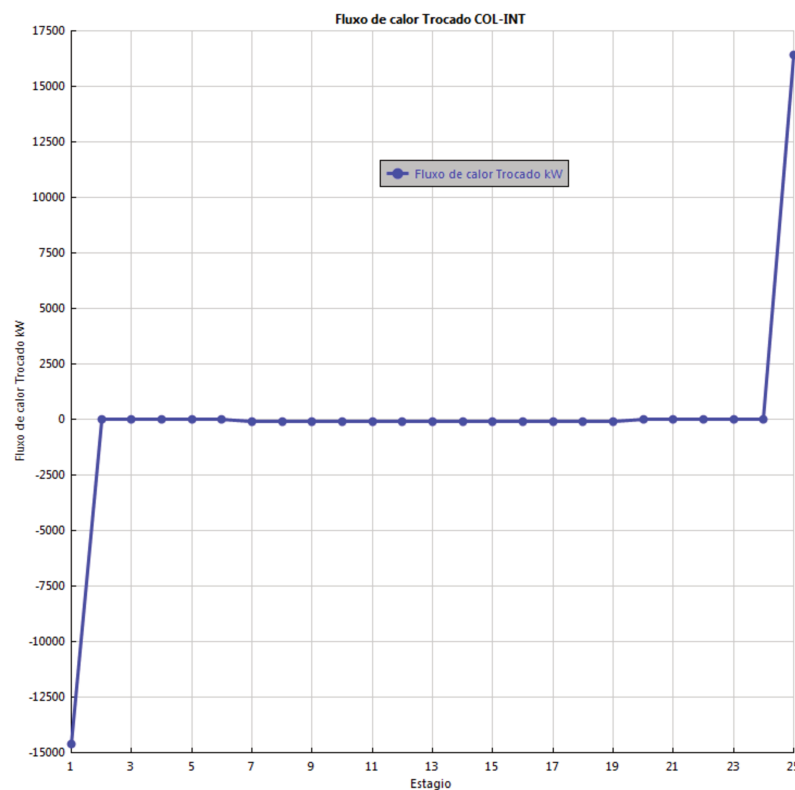


Figura 27. Perfil de fluxo de calor trocado na unidade reativa S-3.0

A energia trocada foi calculada em relação à capacidade máxima de energia de entalpia do estágio de menor disponibilidade energética. A energia

trocada se encontra entre 2500 kW e 15000 kW, mantendo o requerimento energético da coluna para a geração do equilíbrio líquido-vapor. Esse processo é sintetizado na Figura 28.

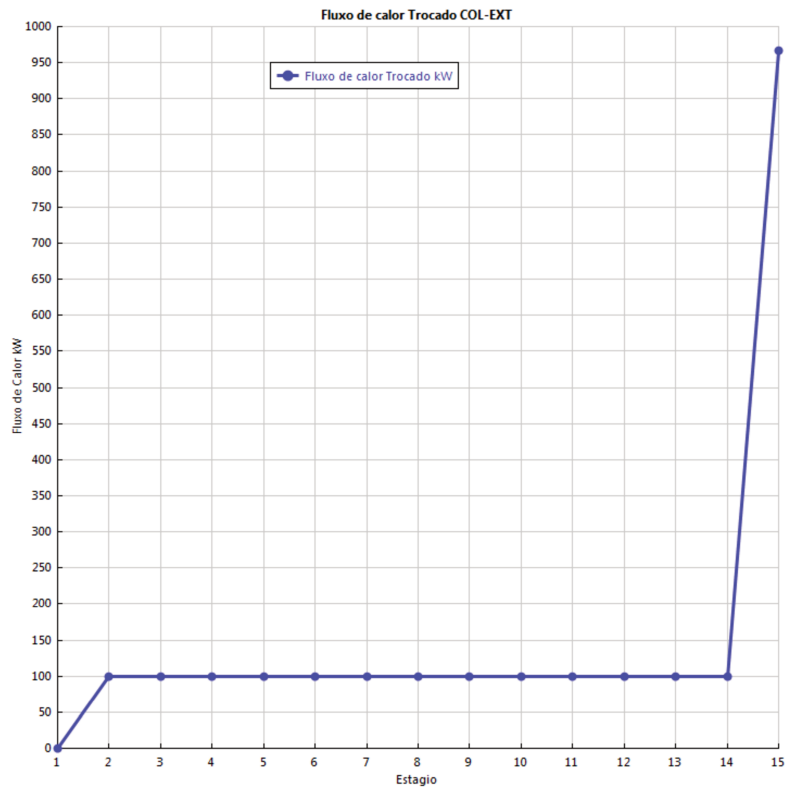


Figura 28. Perfil de fluxo de calor trocado na unidade retificadora S-3.0

Sendo a unidade retificadora a encarregada de concentrar o TAME, a quantidade de energia aproveitada nos estágios de dois a 14 é constante ao longo da coluna e a quantidade de energia trocada correspondente a 100 kW. Essa troca térmica acontece pela interconexão desenvolvida entre as seções por correntes de energia que são obtidas do estágio de origem (na seção reativa) e conectadas com o mesmo estágio na seção de retificação. Em geral, a sensibilidade da reação e do processo depende da pressão e das condições do azeótropo. Os perfis de entalpia para as seções de reação e retificação são apresentados a seguir nas Figuras 29 e 30.

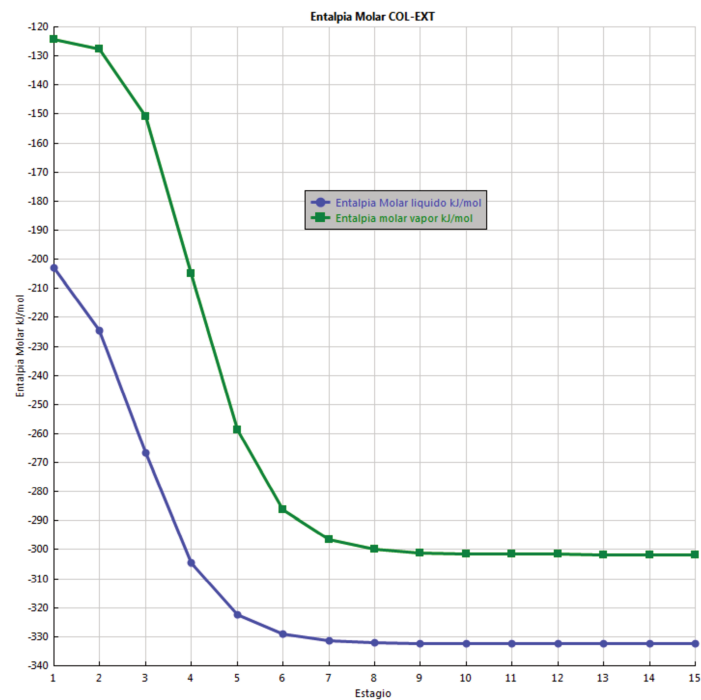


Figura 29. Perfil de entalpia molar na unidade retificadora S-3.0

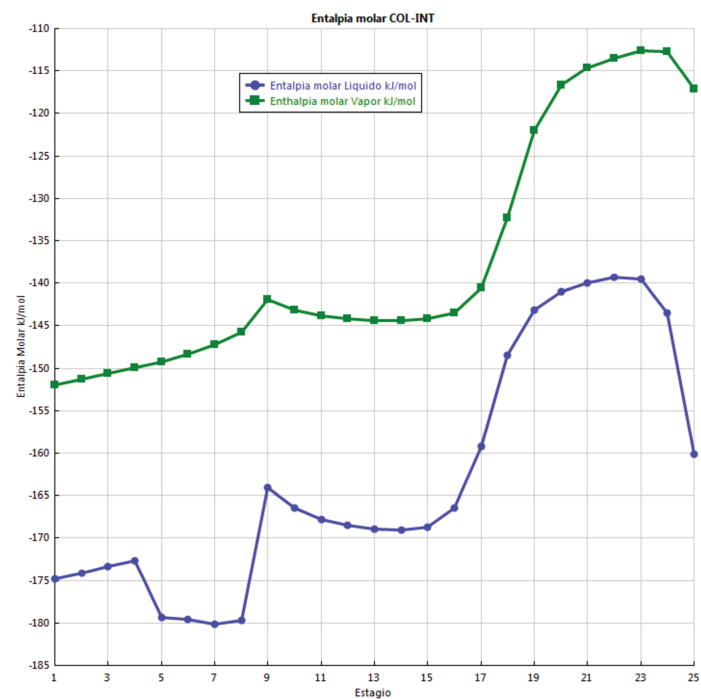


Figura 30. Perfil de entalpia molar na unidade reativa S-3.0

Os perfis de entalpia representam a capacidade de troca térmica entre as unidades. A troca térmica foi calculada para uma quantidade de energia disponível de 30%, sendo possível afirmar que a possibilidade de troca térmica pela disponibilidade de energia é ainda maior. Essa troca de energia ocorre entre os

estágios cinco e 17. O comportamento da fração molar do TAME na seção reativa é apresentado na Figura 31 a seguir.

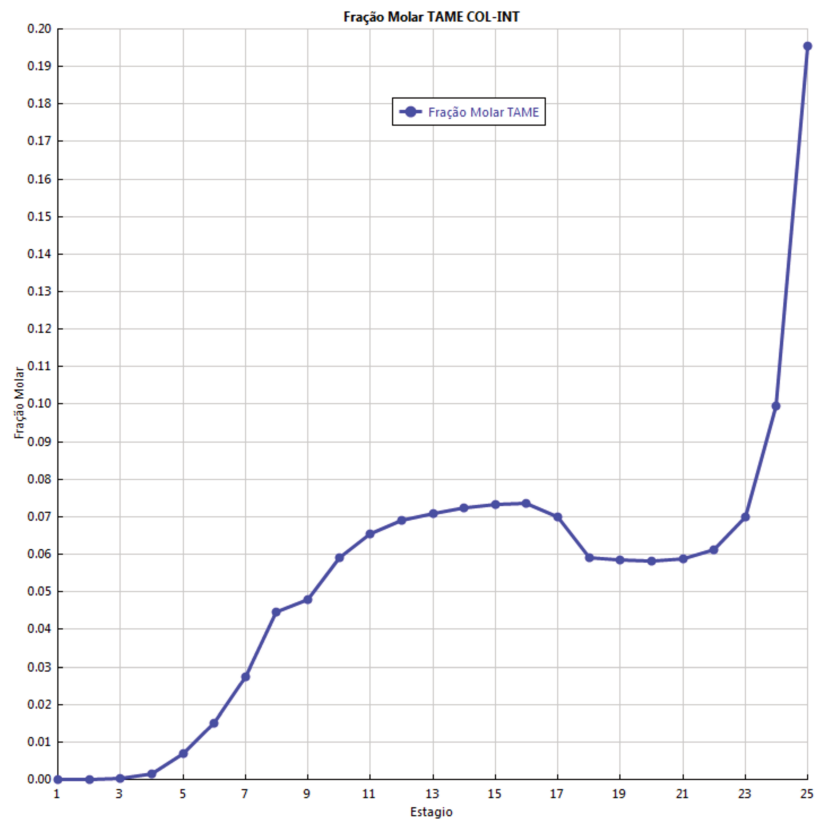


Figura 31. Fração molar do TAME na unidade reativa S-3.0

Sabe-se que a reação acontece na fase líquida. No caso da nova unidade, os estágios responsáveis pela reação, em relação aos perfis de temperaturas estudados, correspondem à sequência de cinco a 18. Entretanto, outros estágios, em que acontece o equilíbrio líquido-vapor também apresentam uma troca energética.

Devido à necessidade de catalisador no sistema, o *holdup* utilizado em relação à cinética implementada é de 1,22 metros cúbicos sólidos. A obtenção de TAME é favorecida na fase líquida, mas outra quantidade desse produto também é obtida na fase de vapor. O comportamento do fluxo molar do TAME ocorre com maior intensidade entre os estágios nove e 21 (Figura 32).

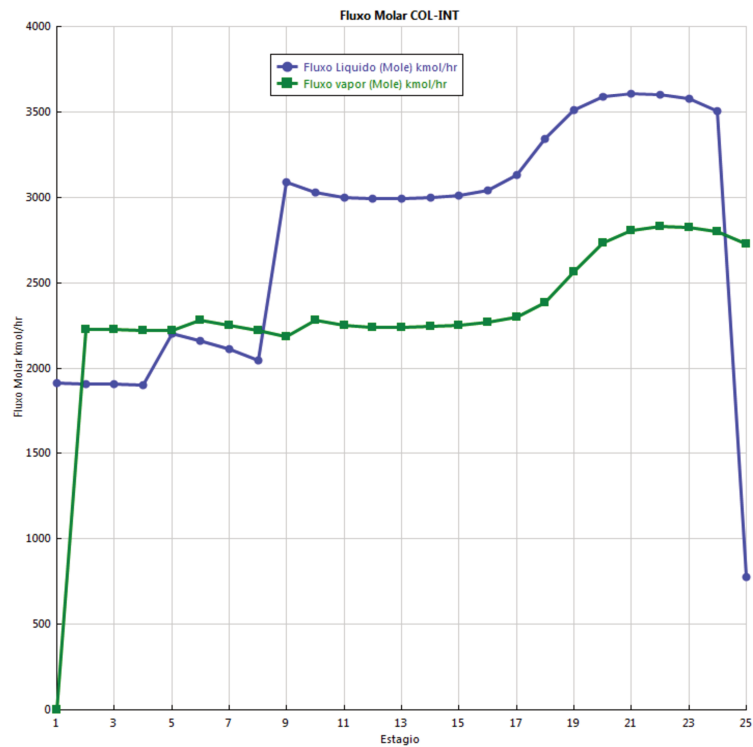


Figura 32. Fluxo molar do TAME na unidade retificadora S-3.0

A concentração do TAME na seção de retificação atinge a máxima concentração no estágio sete da seção de retificação. Em decorrência do equilíbrio e da diminuição da pressão de operação, 97% de pureza é alcançada (Figura 33).

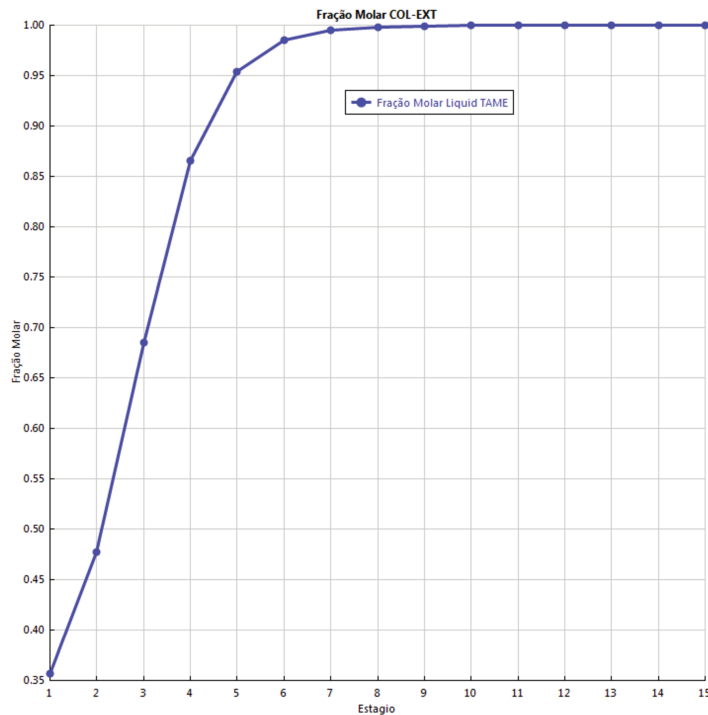


Figura 33. Fração molar do TAME na unidade retificadora S-3.0

A concentração obtida melhora as condições de concentração atingidas pelo processo de destilação reativa (Sistema S-1.0), que inclui diferentes unidades destiladoras para alcançar a concentração desejada (95%) do produto TAME. Os fluxos estimados são apresentados na Figura 34.

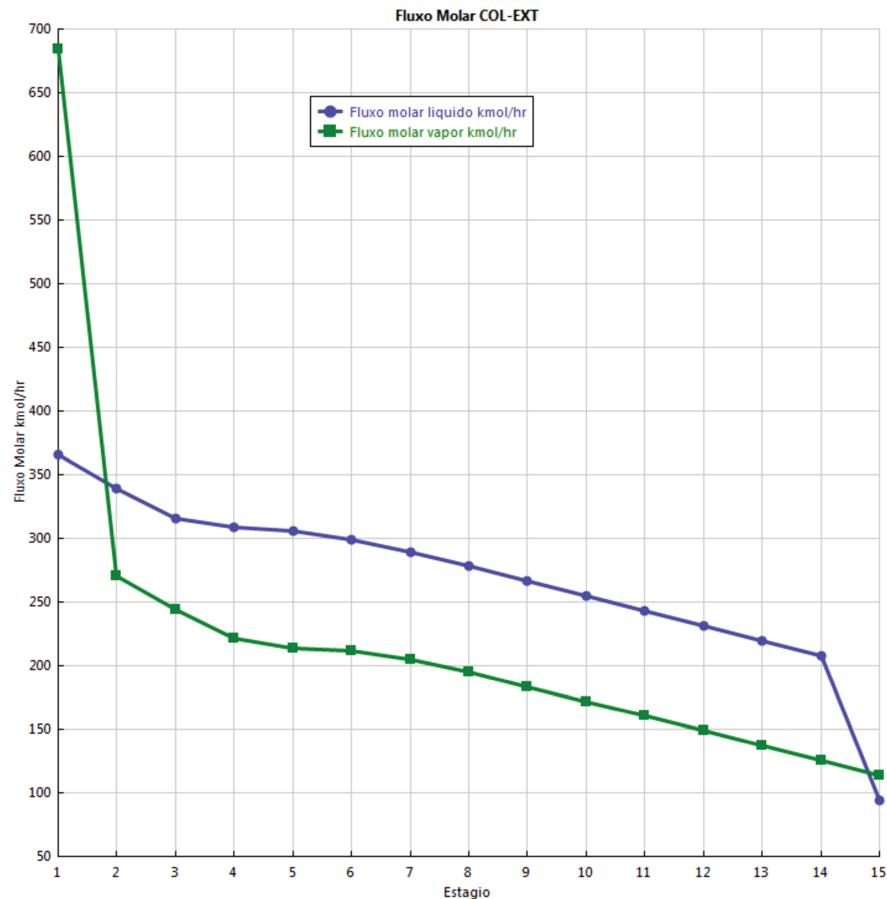


Figura 34. Fluxo molar do TAME na unidade retificadora S-3.0

A partir da Figura 34, observa-se que a seção retificadora que concentra o TAME dispõe de fluxos mais altos nos primeiros estágios da unidade, decrescendo proporcionalmente ao longo da coluna.

5.1.3 Projeto hidráulico TAME S-3.0

Através do simulador, foi desenvolvido um estudo hidráulico do sistema intensificado, estimando o comportamento interno e hidráulico da coluna, tendo sido calculados os diagramas de operação da coluna. As análises dos comportamentos

internos da coluna foram desenvolvidas por zonas para representar a dinâmica interna específica e o fenômeno que acontece nos pratos (Tabela 21).

Tabela 21. Análise de internos da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Análise	Data	Unidades
Número de estágios	23	
Altura Total	14,02	m
Perda Energética Total	2,50	m
Queda de Pressão Total	14,16	kPa
Número de Seções Internas	3	
Número de Diâmetros	3	

A seção reativa descreve três zonas de operação dentro da unidade: a zona CS-1, onde acontece o enriquecimento, a zona reativa, chamada de CS-2, e a zona de despojo, CS-3. Na Tabela 22, são apresentados os resultados estimados para os internos em relação à zona de operação da seção reativa.

Tabela 22. Análise de internos por zonas da seção reativa (Hidráulica da coluna)

	Estágio Inicial	Estágio Final	Diâmetro (metros)	Altura da seção (metros)	Tipo de Internos	Tipo	Queda Pressão (kPa)	% de Inundação	Limite de estágio
CS-1	2	4	2,77	1,83	TRAY	SIEVE	2,09		2
CS-2	5	8	2,82	2,44	TRAY	SIEVE	2,79	80	5
CS-3	9	24	3,25	9,75	TRAY	SIEVE	9,27		21

A partir do estudo da hidráulica da seção reativa da unidade rM-HIDiC, pode-se observar que os pratos da coluna estão com cerca de 80% de inundação, o que favorece a quantidade de líquido no estágio e, conseqüentemente, as condições para a reação do TAME. A zona CS-1 apresenta estabilidade no comportamento hidráulico em relação aos fluxos do sistema e o equilíbrio. Os detalhes das condições projetadas para a zona CS-1 são apresentados na Tabela 23, enquanto as condições limites da zona constam na Tabela 24.

Tabela 23. Condições da zona CS-1 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Estágio Inicial	2	Unidades
Estágio Final	4	-
Tipo de Estágio	SIEVE	-
Número de passos	1	-
Espaço do Estágio	0,61	m
Diâmetro	2,77	m

Altura	1,83	m
Queda de Pressão	2,09	kPa
Energia perdida na seção	362,77	mm

Tabela 24. Condições limites da zona CS-1 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Propriedades	Data	Unidades
% de inundação máxima	80	-
% de downcomer backup máximo (aireado)	58,14	-
Carregamento máximo do downcomer	5272,57	l/min/m ²
Carga máxima do vertedouro	94788,94	l/hr-m
Altura máxima ventilada sobre o vertedouro	0,196	M
% máxima de aproximação ao limite do sistema	48,12	-
Máximo Fator de Capacidade suportado na área superficial - Cs	0,079	m/seg

A hidráulica do estágio da zona CS-1 foi estimada a partir do simulador Aspen Plus V9® e os resultados constam na Figura 35.

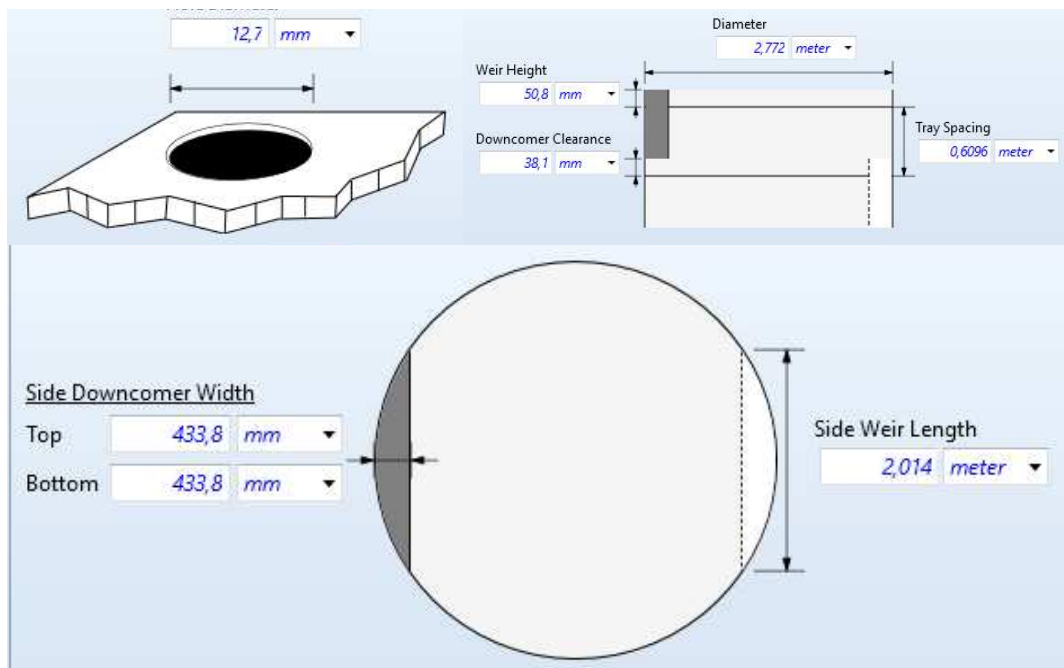


Figura 35. Hidráulica da zona CS-1 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

Os resultados da hidráulica da zona CS-2 descrevem um comportamento diferenciado em relação aos fenômenos de transferência de calor e em relação à

reação exotérmica acontecendo na região de análise. As condições estimadas para a zona são descritas a seguir na Tabela 25.

Tabela 25. Condições da zona CS-2 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Estágio Inicial	5	5
Estágio Final	8	8
Tipo de Estágio	SIEVE	SIEVE
Número de passos	1	1
Espaço do estágio	0,61	m
Diâmetro	2,82	m
Altura	2,44	m
Queda de Pressão	2,79	kPa
Energia perdida na seção	471,93	mm

A hidráulica do estágio da zona CS-2 representa a zona reativa. Para atingir o equilíbrio, são necessárias modificações na geometria do prato, aumentando-se o tamanho do furo e vertedouro. O desenho do estágio é apresentado a seguir (Fig. 36).

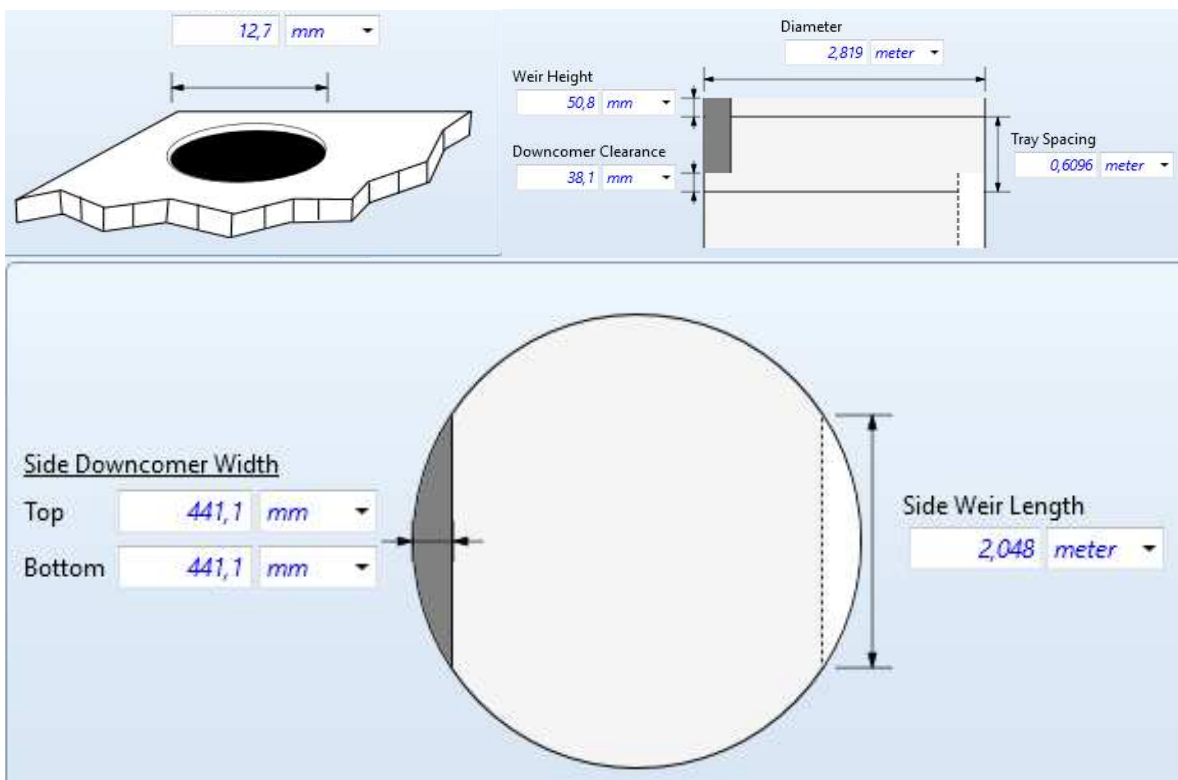


Figura 36. Hidráulica da zona CS-2 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

As condições limites da zona CS-2 representam uma porcentagem de inundação máxima de 80%, acercando em 46,6% do limite do sistema.

Tabela 26. Condições limites da zona CS-2 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Propriedades	Data	Unidades
% de inundação máxima	80,00080122	
% de downcomer backup máximo (aireado)	60,55077796	
Carregamento máximo do downcomer	328786,3895	l/hr/m ²
Carga máxima do vertedouro	100174,2321	l/hr-metro
Altura máxima ventilada sobre o vertedouro	0,2046082915	metro
% máxima de aproximação ao limite do sistema	46,61147881	
Máximo Fator de Capacidade suportado na área superficial - Cs	0,07809973774	m/seg

Finalmente, os resultados da hidráulica da zona CS-3 referentes às condições estão descritos na Tabela 27, enquanto seus limites encontram-se na Tabela 28. A zona CS-3 refere-se à zona de despejo da unidade reativa.

Tabela 27. Condições da zona CS-3 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Estágio Inicial	9	
Estágio Final	24	
Tipo de Estágio	SIEVE	
Número de passos	4	
Espaço do Estágio	0,6096	metro
Diâmetro	3,25019692	metro
Altura	9,7536	metro
Queda de Pressão	9,274440808	kPa
Energia perdida na seção	1665,345964	mm

Tabela 28. Condições limites da zona CS-2 da seção reativa (Hidráulica da coluna)

Propriedades	Data	Unidades
% de inundação máxima	80,00039514	
% de downcomer backup máximo (aireado)	40,33666229	
Carregamento máximo do downcomer	514935,8333	l/hr/m ²
Carga máxima do vertedouro	75253,99204	l/hr-metro
Altura máxima ventilada sobre o vertedouro	0,1051081565	Metro
% máxima de aproximação ao limite do sistema	59,25400789	

Máximo Fator de Capacidade suportado na área superficial - Cs 0,09070706419 m/seg

A geometria calculada para a zona é apresentada na Figura 37 a seguir.

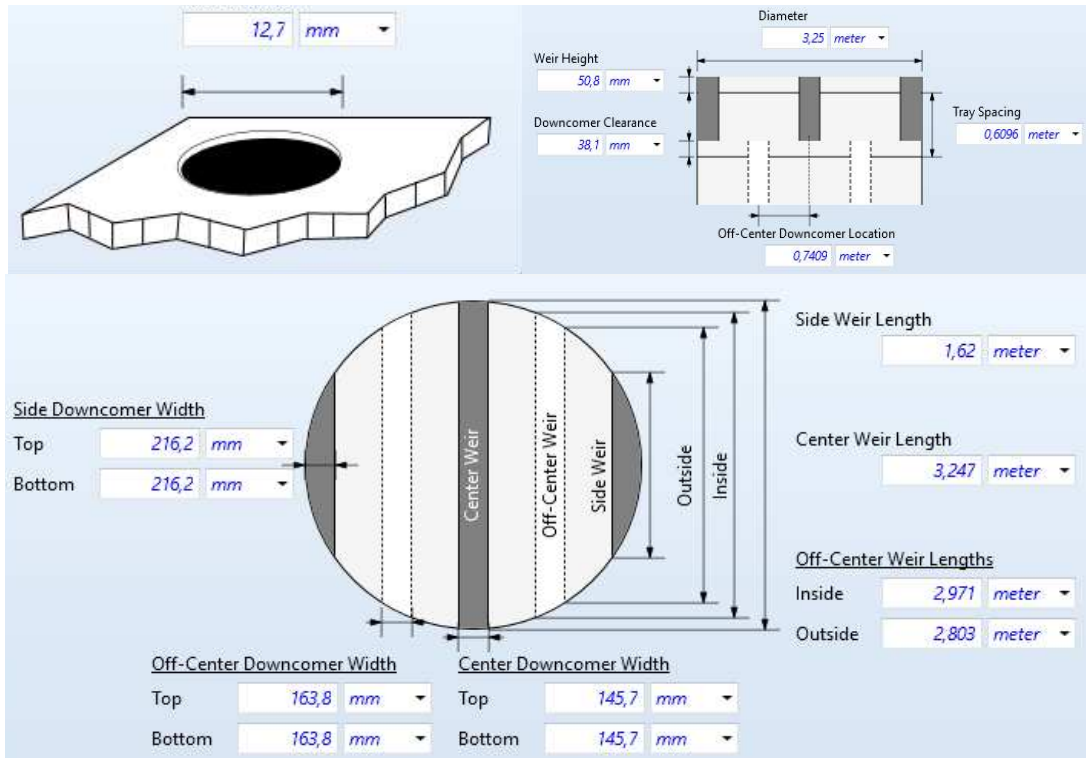


Figura 37. Hidráulica da zona CS-3 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

A fim de se descrever de forma global o comportamento das vazões de fluxo de vapor e de líquido, foram desenvolvidos cálculos do diagrama hidráulico para as diferentes zonas. A estabilidade e pontos de operação para o estágio em particular indicam os limites da região de operação estável e tais limites foram estabelecidos como parâmetros de desenho, incluindo:

- % Inundação máxima (*Maximum % jet flood*);
- % máxima do downcomer (*Maximum % downcomer backup*);
- % máxima de arrastamento (*Maximum % entrainment*);
- Ponto de choro (*Weep point*);
- Ponto de despejo (*Dump point*);
- Carga máxima e mínima do açude (*Maximum and minimum weir loading*);
- Capacidade final (*Ultimate capacity*).

O comportamento da hidráulica dos estágios é apresentado nas Figuras 38,39 e 40. Os estágios 2, 6 e 13 foram apresentados como representativos da zona de análise e os resultados estimados para cada zona já foram anteriormente discutidos.

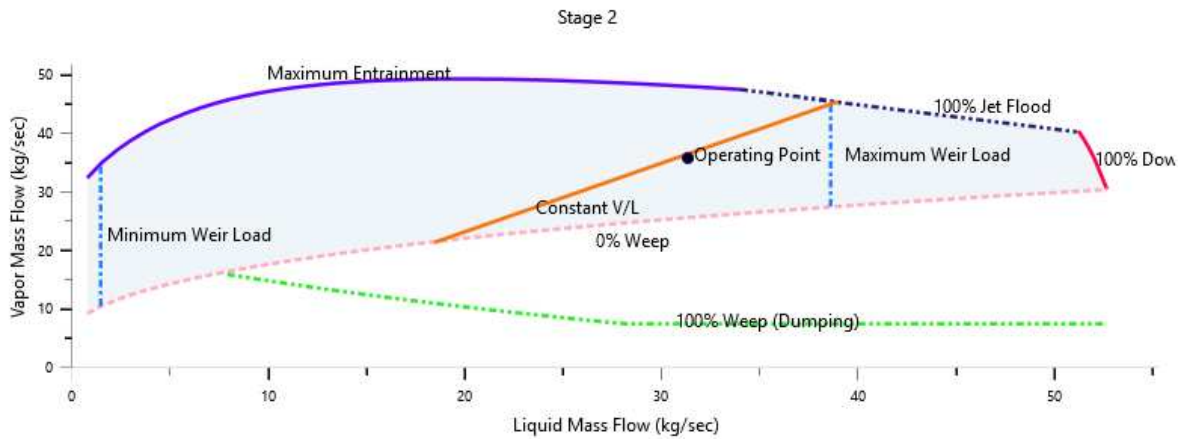


Figura 38. Diagrama hidráulico do estágio 2 da zona CS-3 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

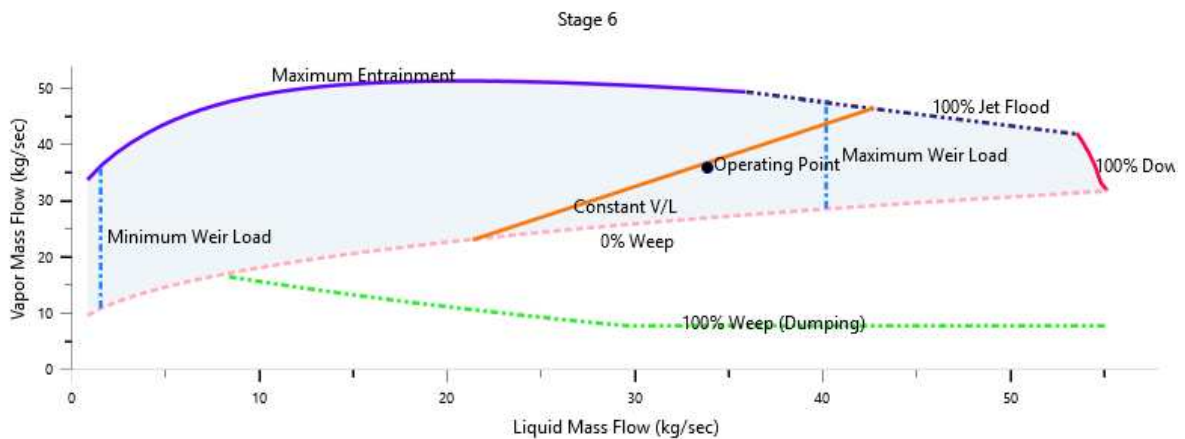


Figura 39. Diagrama hidráulico do estágio 6 da zona CS-3 da unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

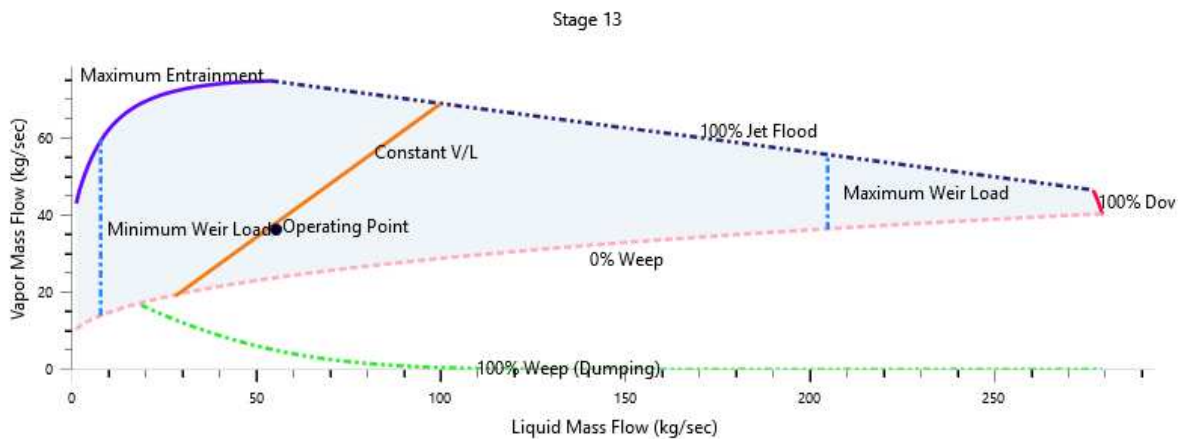


Figura 40. Diagrama hidráulico do estágio 13 da zona CS-3 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

A partir de tais diagramas, observam-se em um único layout o comportamento, a região de operação e os limites para o desenho do sistema intensificado de produção do TAME na nova configuração rM-HIDiC.

5.2 Sistema biodiesel S-1.0 e S-3.0

A produção do biodiesel foi estudada para o entendimento de sistemas de reação endotérmica, observando-se a fenomenologia de troca térmica nesse tipo de reação. Para isso, foram desenvolvidas duas simulações através do simulador Aspen Plus V9®: uma unidade RD e uma nova unidade intensificada, a rM-HIDiC.

A cinética da reação foi adotada a partir do estudo de Narvaez e colaboradores (2007) para um processo que inclui catalisador álcali. As simulações foram realizadas a partir do modelo de cinética *powerlaw*, enquanto para descrever as 96 reações de transesterificação que acontecem na produção de biodiesel (Apêndice H), utilizou-se o modelo de reação PALM-OIL disponível no Aspen Plus V9®. Os parâmetros cinéticos são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Parâmetros cinéticos do biodiesel (Adaptado de Narvaez et al., 2007 e Aspen Plus Biodiesel Model)

Tipo de reação	Número da Reação	$k (T_o = 323.15K)$	E (kcal/mol)
	1,7,13	0.02311	
<i>TG → DG</i>	19,29,37,45,57,59,61,63,65,67,69,75,83,87,89,91	0.00770	13.5
	21,31,39,47,55,77,85	0.01541	
<i>DG → TG</i>	2,8,14,20,22,30,32,38,40,46,48,56,58,60,62,64,66,68,70,76,78,84,86,88,90,92	0.001867	10.3
	3,9,15	0.10659	
<i>DG → MG</i>	23,27,33,35,41,43,49,51,71,73,79,81,93,95	0.05330	17.4
<i>MG → DG</i>	4,10,16,24,28,34,36,42,44,50,52,72,74,80,82,94,96	0.002217	16.2
<i>MG → FAME</i>	5,11,17,25,53	0.05754	6.2
<i>FAME →</i>	6,12,18,26,54	0.000267	11.9

A cinética de transesterificação para o óleo de palma é apresentada para todos os componentes e a reação em paralelo do metanol e modificações consideradas para os componentes foram adotadas a partir do Aspen Plus Biodiesel Model. O modelo termodinâmico usado para estimar os parâmetros do equilíbrio foi o UNIFAC-DMD, apresentado no Capítulo 3 desta tese. Os componentes usados na simulação constam apresentados no Apêndice I. Na Tabela 30, a seguir, é apresentada a composição de glicerídeos do óleo de palma refinado, branqueado e desodorizado (RBD). Esse óleo consiste na mistura de triglicerídeos (TG), como OOO, PPP e MMM e o perfil de composição foi determinado por Che Man e coautores (2005).

Tabela 30. Composição do óleo de palma (Adaptado de Che Man et al., 2005 e Aspen Plus Biodiesel Model)

Glicerídeo	Composição (%)
Diglicerídeo	5.20
Triglicerídeo	94.80
Tri-insaturado	
OOO	4.40
OOLI	0.58
Total	4.98
Mono-saturado	
PLIO	9.68
POO	23.26
OOS	2.24
Total	35.18
Di-saturado	
MPLI	2.20
PPLI	9.23
PPO	29.62
POS	4.90
Total	45.95
Tri-saturado	
MMM	0.42
MMP	1.70
PPP	5.51
PPS	1.06
Total	8.69

5.2.1 Simulação biodiesel S-1.0

Para o estudo da síntese do biodiesel os parâmetros da simulação foram mantidos constantes para S-1.0 e S-3.0. A simulação foi desenvolvida no estado estacionário, buscando-se a convergência dos parâmetros e balanços através do simulador Aspen Plus V9®. O set das unidades é apresentado na Tabela 31.

Tabela 31. Parâmetros da simulação das colunas RC e rM-HIDiC

Item	RD	rM-HIDiC Seção Reativa/Seção Retificadora
Estágios totais	10	7/7
Reação	3-12	2-6
Pressão (kPa)	100	100/20
Reativo	Metanol	Metanol

Os cálculos estimados para a coluna de destilação reativa apresentam um consumo de 27.05 kW no condensador e de 100.97 kW no refeedor. O perfil de temperatura na coluna ocorre entre 337,3°K, no primeiro estágio, e 368,9°K no fundo da unidade (Fig. 41)

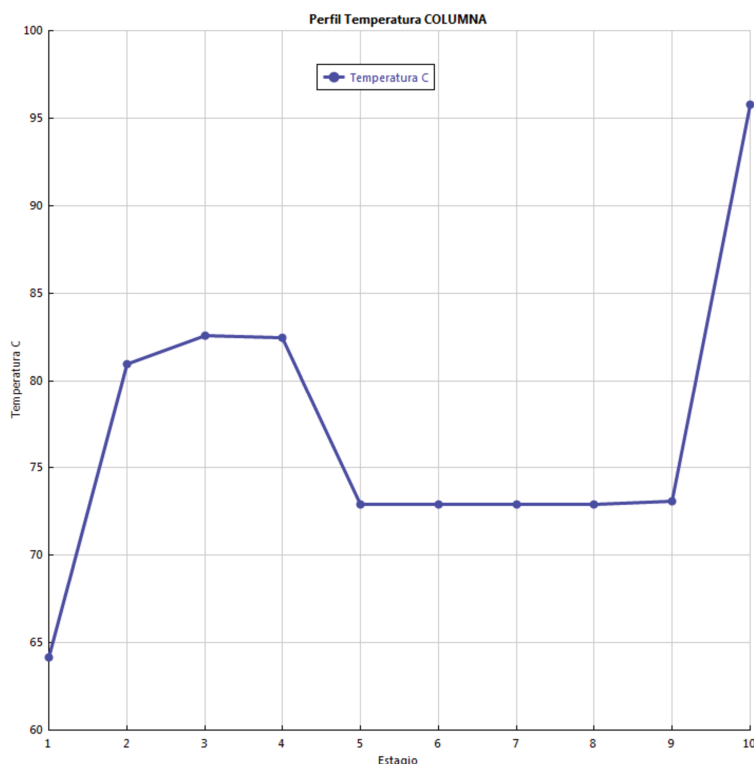


Figura 41. Perfil de temperatura na coluna reativa para o biodiesel

O perfil de temperaturas apresenta uma zona com temperaturas elevadas nos estágios iniciais, havendo uma diminuição significativa no quinto estágio, que corresponde ao estágio de alimentação do sistema. O perfil da fração molar dos metil esterres é apresentado na Figura 42.

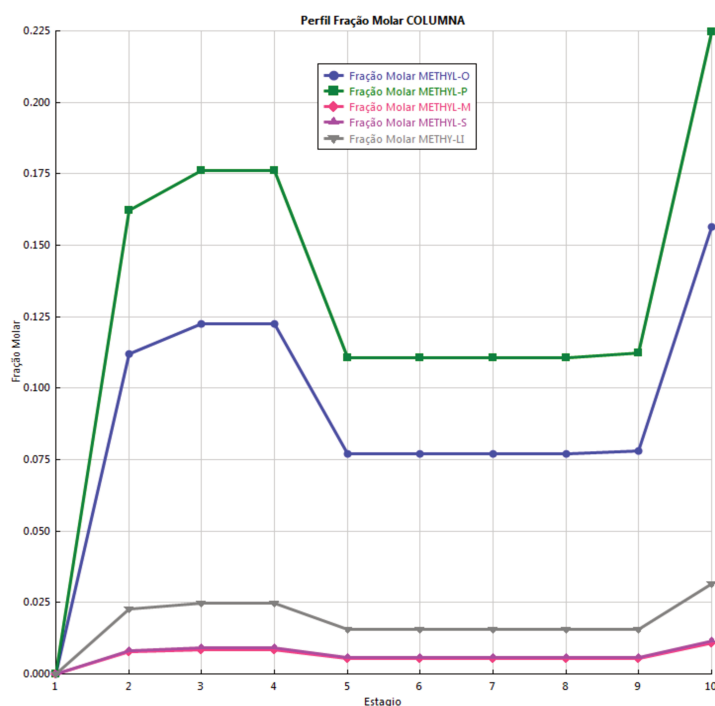


Figura 42. Perfil de fração molar na coluna reativa para o biodiesel

A quantidade de energia disponível é estudada no perfil de entalpia para as fases líquida e de vapor, encontrando-se um comportamento constante para a fase de vapor e de líquido entre os estágios cinco e nove (Fig. 43).

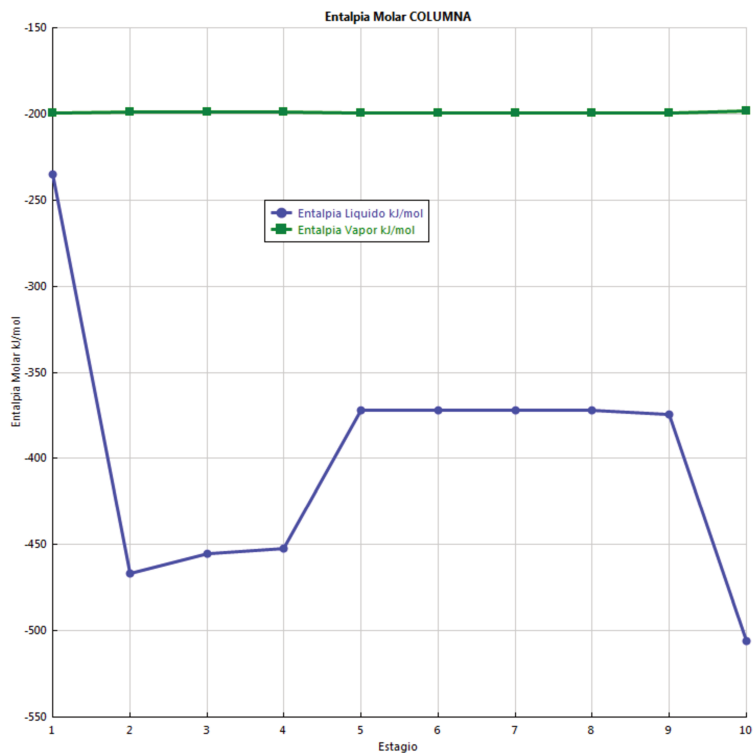


Figura 43. Perfil de entalpia na coluna reativa para o biodiesel

O perfil do sistema de fluxo molar (Fig. 44) descreve um comportamento constante ao longo da coluna. Ao longo dos estágios de alimentação, pode-se observar que os fluxos líquidos estão em maior proporção no sistema.

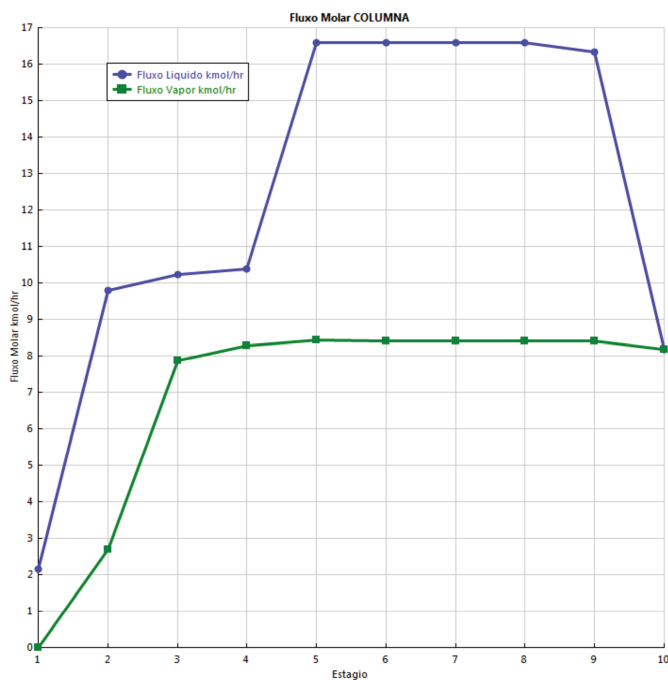


Figura 44. Perfil de fluxo molar na coluna reativa para o biodiesel

O perfil do sistema de fluxo molar apresenta uma elevação significativa entre os estágios quatro e seis, aumentando o fluxo em 80% em relação ao comportamento total do perfil. Assim, a quantidade de líquido aumenta no sentido do fundo da coluna, favorecendo a reação que ocorre na fase líquida.

A unidade de destilação reativa apresenta um taxa de destilado e de refluxo de 0,5391 e 2,1562 em kmol/hr para uma relação de refluxo de 4 no topo da coluna. Conseqüentemente, o fundo opera com refluxo de 1, *Boilup rate* e *Bottom rate* de 8,17 kmol/hr para atingir o equilíbrio obtido pelo processo convencional nas mesmas condições de concentração.

5.2.2 Simulação biodiesel S-3.0

O resultado para o novo sistema intensificado descreve condições iguais de reação e processamento, mantidas do estudo da unidade de destilação reativa. Um esquema do sistema é apresentado na Figura 45.

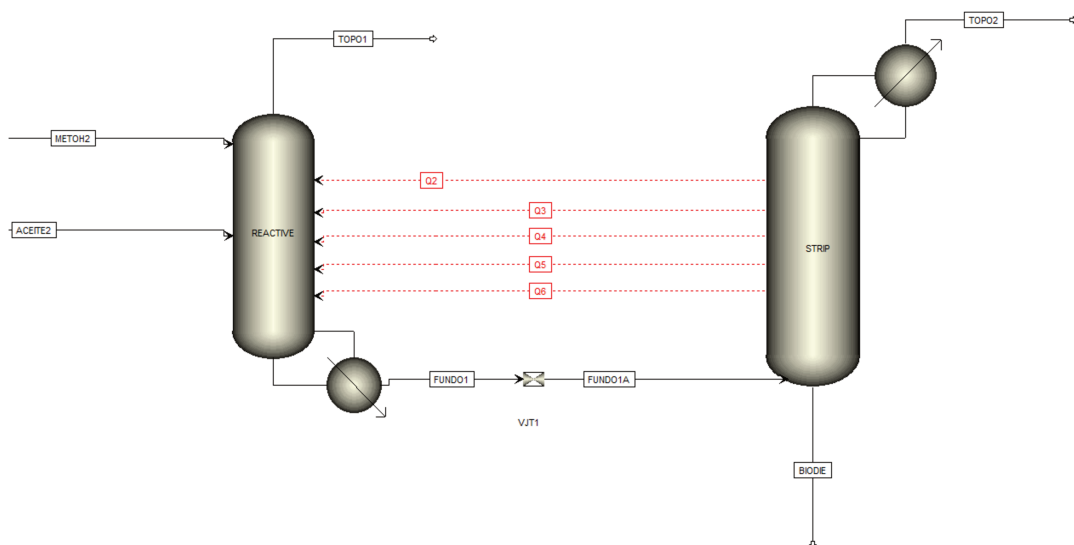


Figura 45. Diagrama da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Uma modificação da pressão entre as seções atende a concentração de saída do biodiesel, gerando o glicerol como subproduto. Uma válvula localizada entre as seções garante as condições de pressão exigidas pelo equilíbrio do sistema. A Figura 46 descreve o perfil da composição dos ésteres mais relevantes para o estudo. Os estágios do fundo são os responsáveis pela concentração do biodiesel, sendo descrita apenas a unidade reativa do sistema rM-HIDiC. Entre os

estágios três e cinco, em que ocorre a alimentação do sistema, observa-se uma queda no perfil de composição.

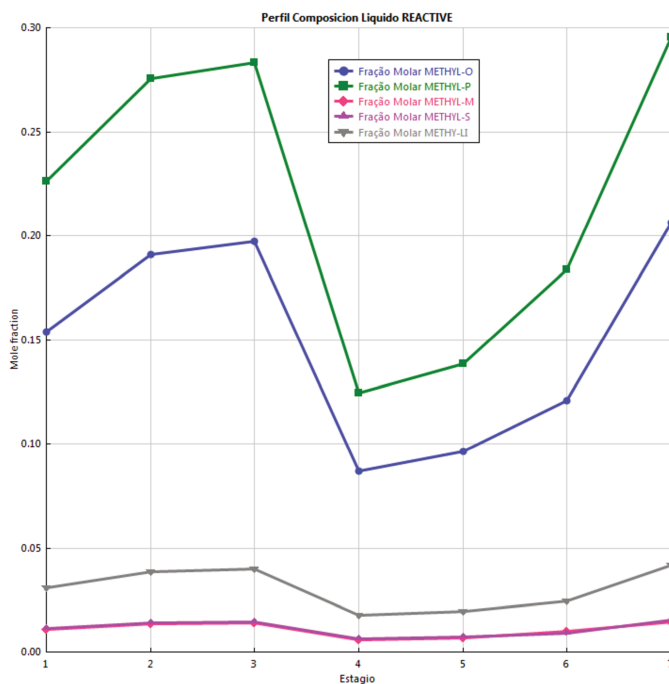


Figura 46. Perfil de composições líquidas na coluna rM-HIDiC para o biodiesel

O fluxo molar da unidade reativa é apresentado na Figura 47. Os fluxos de líquido e de vapor na seção reativa variam 8 kmol/hr entre o topo e fundo da seção.

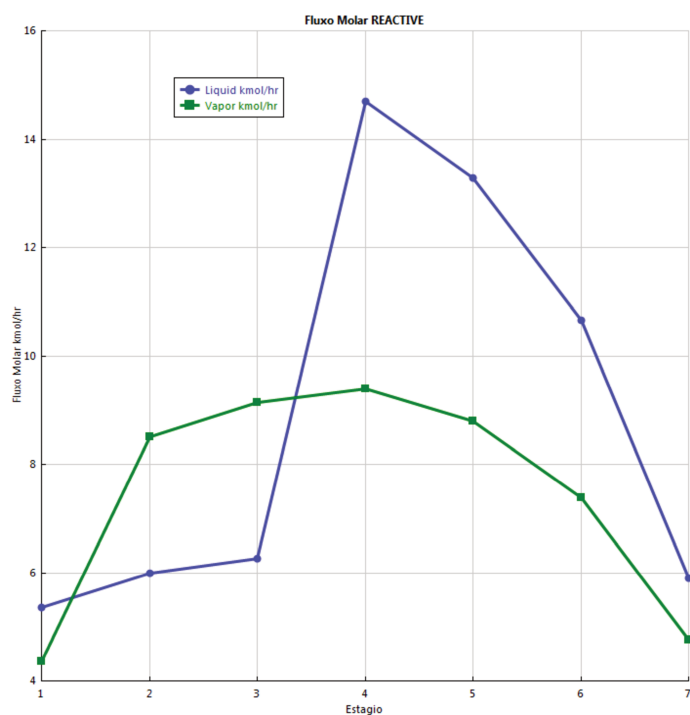


Figura 47. Perfil do fluxo molar na coluna rM-HIDiC para o biodiesel

A quantidade de energia trocada na seção é apresentada na Figura 48, sendo possível observar que o fundo da coluna possui maior quantidade disponível de energia. Não obstante, a reação ocorre entre os estágios dois e seis, gerando um perfil de temperatura estável ao longo da coluna (Fig. 49).

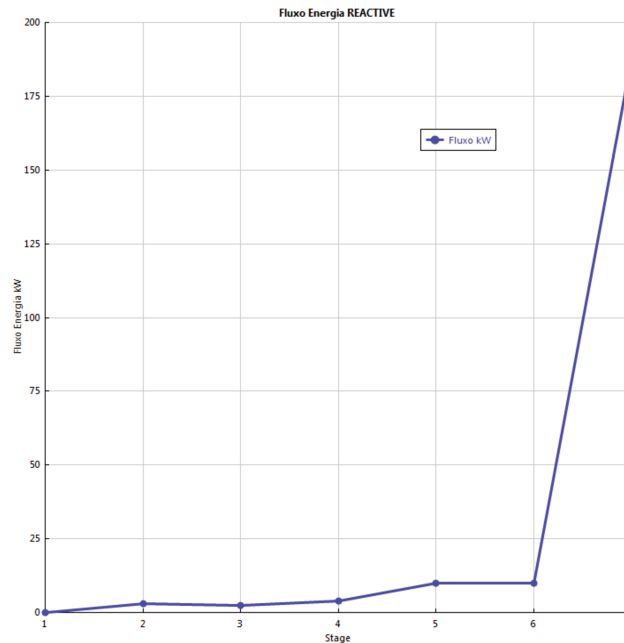


Figura 48. Perfil de energia trocada na coluna rM-HIDiC para o biodiesel

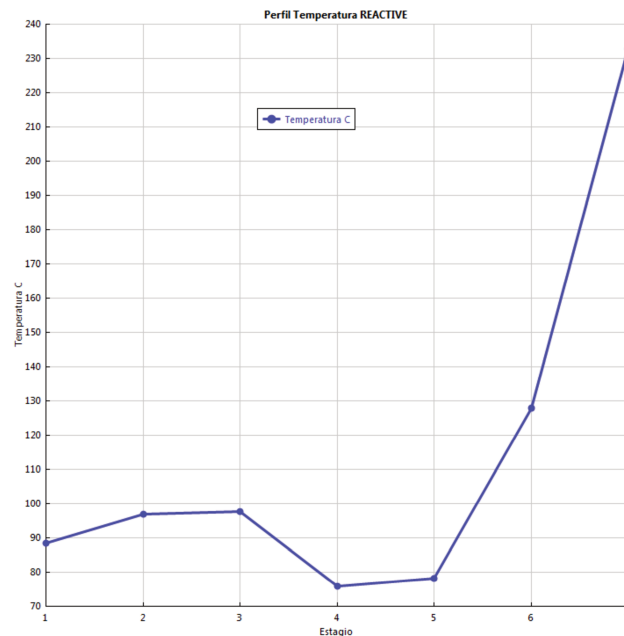


Figura 49. Perfil de temperatura na seção reativa da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

O perfil de temperatura entre 70°C e 235°C (343,15°K e 508,15°K, respectivamente) apresenta os reativos estáveis em comparação aos estágios de alimentação. A seção reativa opera no topo da coluna com uma razão de refluxo de 1,22, enquanto a quantidade de energia requerida pela unidade no fundo é de

186,94 kW para um *boilup ratio* de 0,81. A seção de retificação requer -0.12 kW de energia para atingir o equilíbrio. O perfil de temperatura (Fig. 50) para a seção de retificação ocorre entre 160°C e 200°C (433,15°K e 473,15°K, respectivamente).

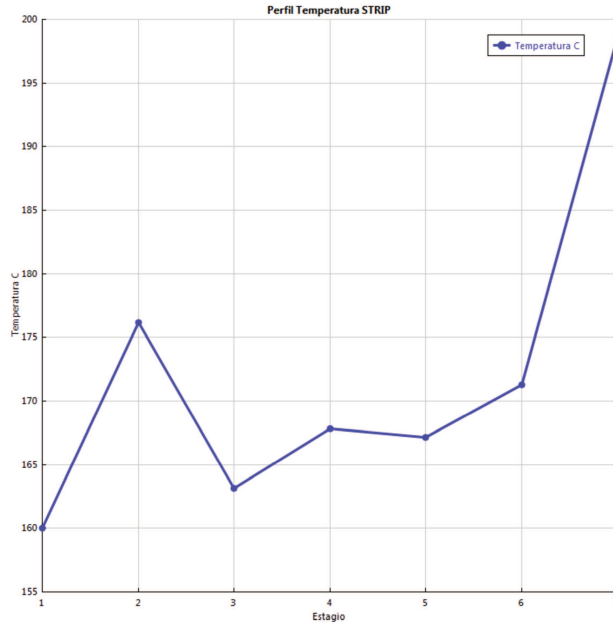


Figura 50. Perfil de temperatura na seção de retificação da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Para uma melhor compreensão do perfil de fluxo ao longo da coluna, foram desenvolvidos estudos referentes à fração molar da unidade (Fig. 51). A fração molar foi centrada no metanol. Nos estágios iniciais, há uma queda, seguida de um aumento entre os estágios três e cinco. Finalmente, no fundo da coluna, a concentração de metanol diminui, chegando à sua menor expressão, após ter sido consumido na reação.

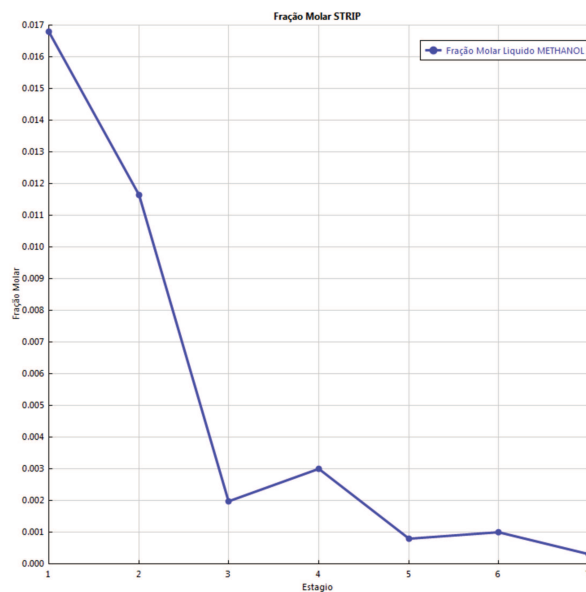


Figura 51. Fração do metanol na seção de retificação da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

Sabe-se que a energia trocada no sistema é obtida a partir da unidade retificadora e trocada na unidade reativa. O perfil de energia é maior nos primeiros estágios, diminuindo até -10 kW nos estágios cinco e seis (Fig. 52).

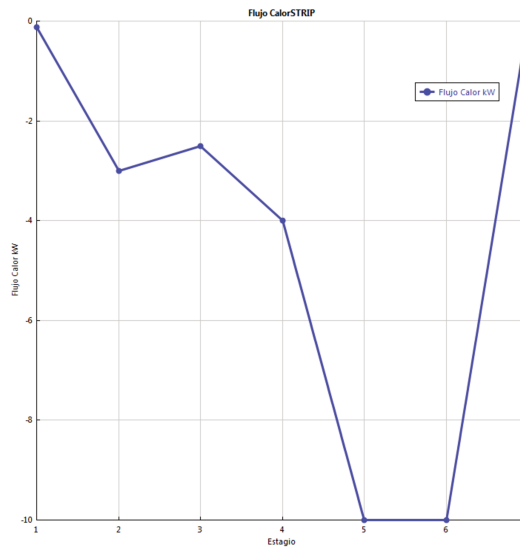


Figura 52. Perfil de energia trocada na seção de retificação da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

As entalpias disponíveis na seção de retificação são apresentadas na Figura 53.

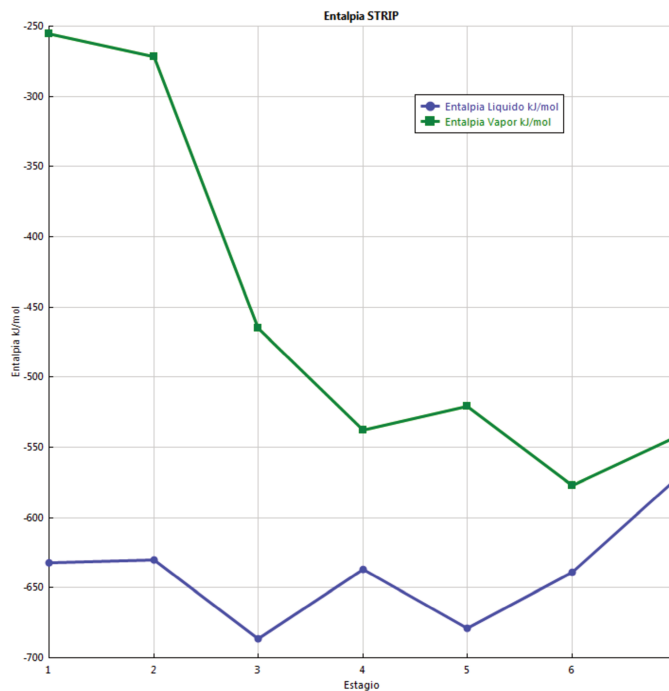


Figura 53. Perfil de entalpia na seção de retificação da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

A reação ocorre na fase líquida, enquanto a fase de vapor apresenta maior quantidade de energia disponível para a troca energética, disponibilidade essa que diminui ao longo da coluna. Os fluxos molares das fases são apresentados a seguir (Fig. 54).

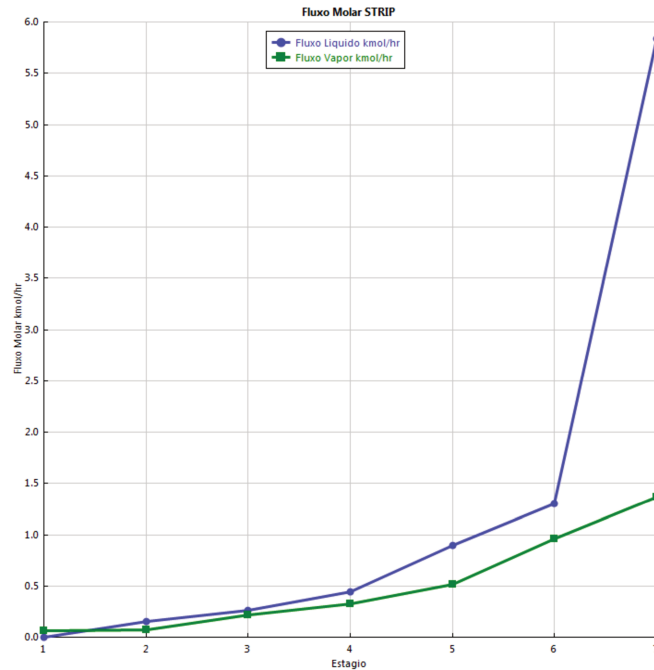


Figura 54. Fluxo molar na seção de retificação da coluna rM-HIDiC para o biodiesel

5.2.3 Projeto hidráulico biodiesel S-3.0

O estudo da hidráulica da seção de reação é apresentado a seguir (Fig. 55). O estágio seis refere-se ao ponto de operação e aos limites hidráulicos da operação.

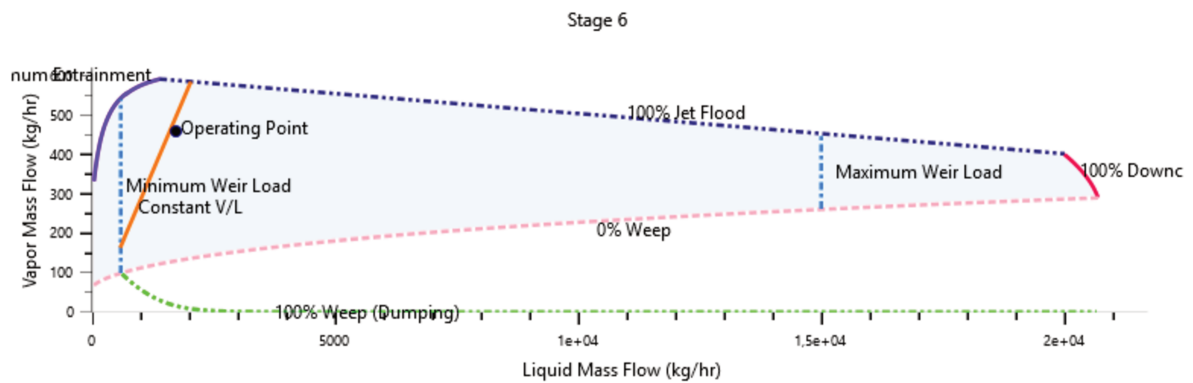


Figura 55. Diagrama hidráulico do estágio 6 na unidade reativa S-3.0 (Tomado de Aspen Plus V9®)

A Tabela 32 mostra as condições calculadas para a hidráulica da unidade reativa e sua geometria estimada, enquanto os limites hidráulicos estimados constam Tabela 33.

Tabela 32. Hidráulica da seção rM-HIDiC

	Estágio Inicial	Estágio Final	Diâmetro (metros)	Altura (metros)	Tipo de Internos	Queda de Pressão (kPa)	% Aproximação do Inundamento
CS-1	1	6	0,22	3,66	TRAY	5.11	80

Para a unidade reativa, há uma única geometria estimada (CS-1), sendo considerada a reação em fase líquida a inundação do estágio, embora a inundação do estágio atinja porcentagens elevadas para o desenho do sistema.

Tabela 33. Limites da hidráulica da seção rM-HIDiC

Propriedades	Data	Unidades
% de inundação máxima	80	
% de downcomer backup máximo (aireado)	36,88	
Carregamento máximo do downcomer	537287,53	l/hr/m ²
Carga máxima do vertedouro	12760,12	l/hr-m
Altura máxima ventilada sobre o vertedouro	0,077	m
% máxima de aproximação ao limite do sistema	48,96	-
Máximo Fator de Capacidade suportado na área superficial - Cs	0,11	m/seg

Capítulo 6 - Conclusões e sugestões

Neste capítulo, são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir de nossos resultados, bem como sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

6.1 Conclusões

As particularidades dos sistemas e o comportamento azeotrópico das misturas foram identificados e foram estudadas suas particularidades e dificuldades, tanto em relação ao processo em si, quanto em relação ao uso do simulador. Os processos de destilação azeotrópica apresentam grandes desafios, sendo mais complexos que o processo convencional, pois a convergência e o cálculo do equilíbrio não são simples, devido à necessidade de estimativa de dados e parametrização de componentes. Em nosso estudo, o processo apresentou-se bastante sensível a variações, o que tornou a simulação ainda mais complexa.

Os modelos UNIFAC e UNIFAC-DMD permitem estimar o equilíbrio com precisão para os sistemas de estudo TAME e biodiesel. As pressões de vapor são fundamentais para o equilíbrio de fases, sendo que as condições do processo dependem dos pontos críticos dos componentes e da temperatura em que os azeótropos surgem. Os diagramas ternários desenvolvidos permitiram entender o comportamento das concentrações em relação a misturas em condições de pressão constante.

Baseando-se na literatura citada e no projeto de coluna de destilação reativa, foi descrita uma modelagem da coluna RD, atingindo as mesmas concentrações dos produtos de interesse. Os estudos permitiram estabelecer critérios que devem ser considerados, além da verificação da sensibilidade da unidade intensificada e as especificidades das misturas de estudo. O TAME apresenta uma reação exotérmica, enquanto para o biodiesel, a reação é endotérmica. Assim, foram necessários diferentes arranjos internos da coluna e conceitos das seções concêntricas para garantir geometricamente uma troca térmica por fenômenos condutivos. Contudo, a viabilidade de troca térmica ainda pode ser melhor avaliada em relação a outras geometrias e materiais, garantindo a efetividade de aproveitamento energético.

A nova configuração de destilação reativa modificada rM-HIDiC mostrou-se apropriada para o processo de produção de TAME e do biodiesel, pois pôde-se verificar um processo em que a síntese é realizada apenas na coluna, sem necessidade de um reator ou de um pré-reator, como é geralmente recomendado na literatura. Essa nova configuração permitiu uma produção de TAME e biodiesel com graus de pureza de 98% e 95%, respectivamente, o que está de acordo com as especificações para utilização do produto.

Verificou-se ainda uma vantagem importante com relação ao consumo de energia, uma vez que as unidades intensificadas apresentaram uma redução no consumo energético de 28,97% para o TAME e 18,3% para o biodiesel em relação da configuração rM-HIDiC e da destilação reativa - RD. Através da análise de sensibilidade, obteve-se uma diminuição ainda mais expressiva do consumo energético total, registrando-se uma redução de 41,22% para o TAME e 36,21% para o biodiesel, através do aproveitamento da energia do estágio por meio de correntes integradas e em troca direta entre as duas seções.

Assim, ressaltando a eficiência do simulador de processo no estudo e aprendido na elaboração do trabalho, conclui-se que o desenvolvimento da unidade intensificada aproveitando a energia no sistema pode ser atingido, possibilitando ainda uma diminuição no número de estágios quando comparado à unidade de destilação reativa convencional. A hidráulica do sistema requer geometrias com áreas ativas significativas e porcentagens de inundação em torno de 80%.

A nova configuração não inclui o compressor utilizado na r-HIDiC. Assim, a corrente de alimentação é introduzida de forma a criar uma zona de reação exclusiva dentro da unidade, a zona reativa (CS-2) da configuração rM-HIDiC. A mistura é aquecida pelo refeedor, gerando vapor como produto de topo, enquanto no fundo da seção de retificação é obtido o produto de interesse.

A configuração de coluna rM-HIDiC é inédita e propõe uma disposição de coluna que apresenta vantagens, reduzindo o consumo energético em processos de destilação e reação, diminuindo, conseqüentemente, a energia requerida pelo processo como um todo. Isso mostra que a baixa eficiência energética pode ser

melhorada por meio do arranjo interno, já amplamente estudados ao longo da história (HUANG et al., 2007; ADALLA et al., 2006).

Os processos de separação e reação química são de extrema relevância, uma vez que são tradicionalmente utilizados pela indústria de processos, visando a obtenção e separação de produtos, além da diversidade de aplicação em diversos processos de reações químicas de forma robusta, estando fortemente alinhados com as novas tendências em engenharia química, como a intensificação de processos e de sustentabilidade.

Com o intuito de se compreender os perfis do processo e desenvolvimento da metodologia de variação paramétrica, atingindo-se a convergência dos sistemas propostos para as mesmas concentrações de produto nos sistemas convencionais os sistemas de destilação reativa em estado estacionário na produção de TAME e biodiesel foram amplamente estudados. O sistema r-HIDiC foi a base para a criação do novo sistema de reação modificado, apresentado neste trabalho como rM-HIDiC. As unidades RD e r-HIDiC mostraram-se bastantes complexas, de modo que a nova unidade com acoplamento térmico constituiu um grande desafio, uma vez que esta ainda não é uma realidade nos simuladores comerciais. A convergência do sistema não foi fácil, devido às correntes de fluxo e condições termodinâmicas da unidade. Assim, os perfis em estado estacionário foram desenvolvidos no simulador Aspen Plus V9®, verificando-se a influência das mais diversas variáveis na conversão dos reagentes, na pureza dos produtos e demanda energética.

O desenvolvimento dos sistemas S-1.0 (unidade de destilação reativa), S-2.0 (unidade r-HIDiC sem integração interna de calor) e S-3.0 (novo sistema de intensificado de destilação e reação química com aproveitamento de energia) foram importantes contribuições geradas por esta pesquisa para o estudo termoquímico do processo de produção de TAME e biodiesel. A metodologia utilizada no simulador mostrou-se muito adequada, devido aos ótimos resultados obtidos.

O novo projeto conceitual de sistema foi apresentado para dois tipos de reações, exotérmica e endotérmica, e foi desenvolvido no apartado S-3.0, após o estudos da unidade reativa. De acordo com essa nova proposta, o uso de reatores convencionais e unidades reativas foi descrito em um único sistema intensificado,

combinação essa capaz de gerar sistemas de processos de alta conversão, proporcionando um melhor aproveitamento da energia do sistema e respeitando os princípios de processos verdes.

Algumas observações ainda podem ser acrescentadas com relação ao sistema de destilação reativa (RD) com o rM-HIDiC. Uma delas refere-se ao maior número de estágios da RD quando comparada ao rM-HIDiC. A razão para *holdup* nas unidades é representativa, atingindo 80%, devido ao fato de que a reação acontece nos estágios ao longo do sistema intensificado.

Como contribuição do projeto conceitual proposto, o estudo focou principalmente na reação exotérmica, procurando um melhor entendimento da fenomenologia de estimativa de energia, transferência energética e aproveitamento do calor. Os estudos, a caracterização, e implementação das simulações do projeto de unidade intensificada foram realizados e validados pelos dados da literatura atual. Assim, o estudo do comportamento do sistema voltou-se para o perfil da energia, da temperatura e das concentrações na seção reativa. As mesmas concentrações verificadas nos processos convencionais foram atingidas na unidade de retificação, havendo ainda uma melhora no consumo energético no novo sistema proposto rM-HIDiC, proporcionando uma redução de consumo de até 38% e 20%, em comparação com a destilação reativa convencional.

Como conclusão final, pode-se afirmar que este trabalho contribuiu para o desenvolvimento de sistemas intensificados de separação e reação química, apresentando uma série de procedimentos e metodologias detalhadas, que facilitarão a simulação e construção de sistemas complexos em novas simulações e projetos de coluna.

6.2 Sugestões

O projeto de coluna rM-HIDiC é um conceito novo, que abre campo para que trabalhos futuros o complementem. Como sugestões, podemos citar:

- Estudos da fluidodinâmica em relação às diferentes hidráulicas de prato, configurações de coluna e disposição prato de alimentação;

- Estudos de modelagem matemática e cinética da reação na unidade;
- Projeto e construção do primeiro protótipo de coluna rM-HIDiC;
- Ampliação do estudo de controle da unidade intensificada,
- Estudo de materiais que aprimorem a transferência na unidade intensificada.

Referências

AGUIRRE, P.; ESPINOSA, J.; TARIFA, E.; SCENNA, N. Industrial and engineering chemistry research, vol. 36, p. 4882-4893, 1997.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, Inc, United States, Ian, R.Z., Clive. C., Kenneth, W. K., Swaminatham S. US7,422,197 B2. Apr. 17, 2008.

AKKARAWATKHOOSITH, N.; KAEWCHADA, A.; JAREE, A. Simultaneous development of biodiesel synthesis and fuel quality via continuous supercritical process with reactive co-solvent. **Fuel**, vol. 237, p.117-125, 2019.

AL-ARFAJ, M.; LUYBEN, W. Plantwide control for TAME production using reactive distillation, **AIChE Journal**, vol. 50, n. 7, p. 1462-1473, 2004.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 90, p. 356-369, 2018.

ASO, K.; MATSUDA, H.; NODA, T. T.; KOBAYASHI, N. US Patent No.5,783,047 (1996/1998).

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. High quality biodiesel obtained through membrane technology. **J. Membr. Sci.**, 421–422, p. 154-164, 2012.

BALDEA, M.; EDGAR, T. F. Dynamic process intensification. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 22, p. 48-53, 2018.

BARGOV, S.; BESSLING, B.; SCHOENMAKERS, H., HASSE, H. Feasibility and multiplicity in reaction–distillation processes for systems with competing irreversible reactions. **Chemical Engineering Science**. N.55, p. 5421-5436, 2000.

BARROS A. A. C. Desenvolvimento de modelo de estágio de não equilíbrio e proposição de correlações para processos de destilação convencional e extrativa. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

BEGGS, S. Meng project report, **University of Edinburgh**, UK, 2002.

BENNETT, D. L.; AGRAWAL, R.; COOK, P. J. New pressure drop correlation for sieve tray distillation columns. **AIChE Journal**, v. 29, p. 434–442, 1983.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology** v. 99, p. 1716–1721, 2008.

BILGIN, A.; GÜLÜM, M.; KOYUNCUOGLU, I.; NAC, E. ÇAKMAK, A. Determination of transesterification reaction parameters giving the lowest viscosity waste cooking oil biodiesel. **Procedia Social and Behavioral Sciences**, v.195, p. 2492-2500, 2015.

BONIFÁCIO, W. P. Simulação e otimização de colunas de destilação reativa. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

BRANDENBURG, C. Economic analysis of reactive distillation in the production of tert-Amyl Methyl Ether (TAME). Tese (Doutorado). - College of Engineering and Computer, University of South Carolina, South Carolina, 2018.

BRIGGS, M.; PALLIGARNAI, V. Biodiesel production — current state of the art and challenges. **Journal Ind Microbiol Biotechnol**, v. 35, p. 421–430, 2008.

BRUGMA, A.J. Process and device for fractional distillation of liquid mixtures, more particularly petroleum. Dutch Patent No. 41.850, 1937.

BRUGMA, A.J. Process and device for fractional distillation of liquid mixtures, more particularly petroleum. US Patent 2,295,256. Sep 8, 1942.

CALIXTO, E. E.; VASCONCELOS, P. N.; FOSSY, M., Destilação Azeotrópica não convencional, síntese e dinâmica, 2010.

CANOIRA, L.; GALEÁN, J.G.; ALCÁNTARA, R.; LAPUERTA, M.; CARGÍA-CONTRERAS, R. Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties. **Renewable Energy**. n. 35. p. 208-217, 2010.

CAO, P.; DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y. High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 1028 –1036, 2008.

CARRA S.; SANTACESARIA E.; MORBIDELLI M. Synthesis of epichlorhydrin by elimination of hydrogen chloride from chlorhydrins. **Ind. Eng. Chem. Process**. v.18, n.3, p. 424-433, 1979.

CHAN, H.; FAIR, J. R. Prediction of point efficiencies on sieve trays.1. Binary Systems. **Ind. Eng. Chem. Process Des.**, v. 23, p. 814-820, 1984.

CHARPENTIER, J. C. Modern chemical engineering in the framework of globalization, sustainability, and technical innovation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 3465-3470, 2007.

CHE MAN, Y. B.; HARYATI, T.; GHAZALI, H. M.; ASBI, B. A. Composition and thermal profile of crude palm oil and its products. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 76, p. 237-242, 1999.

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

CHEN, J.; LI, J.; DONG, W.; ZHANG, X.; TYAGI, R.; DROGUI, P.; SURAMPALLI R. The potential of microalgae in biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 336-346, 2018.

CHUAH, L. F.; KLEMEŠ, J. J.; YUSUP, S.; BOKHARI, A.; AKBAR, M. M. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 146, p. 181-193, 2017.

DAVIES, B.; JEFFREYS, G. V. The continuous trans-esterification of ethyl alcohol and butyl acetate in a sieve plate column. Part (III): trans-esterification in a six plate sieve plate column. **Trans. Instn Chem. Engrs.**, n. 51, p. 275-280, 1973.

DE KOIER, G. M.; KJELSTRUP, S.; VAN DER KOOIJ, H.; GROSS, B.; KNOCHE, K. F.; ANDERSEN, T. R. Positioning heat exchangers in binary tray distillation using isoforce operation. **Energy Conversion and management**, v. 43, p. 1571-1581, 2002.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical methanol transesterification methods. **Prog Energy Combust Sci**, v. 31, p. 466-487, 2006.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress In Energy and Combustion Science**. n. 31. p. 466-487, 2005

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14-34, 2009.

DENG, Y.; HU, X.; CHENG, L.; WANG, H.; DUANA, L.; QIU, R. Zirconocene-catalysed biodiesel synthesis from vegetable oil with high free fatty acid contents. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 870, n. 1, p. 116-120, 2018.

DOHERTY, M. F.; BUZAD, G. Reactive distillation by design. **Trans.IChemE.**, 1992, 448 p.

DRICKAMER, H. G.; BRADFORD, J. R. Overall plate efficiency of commercial hydrocarbon fractionating columns as a function of viscosity. **AIChE Journal**, v. 39, p. 319-360, 1943.

DRIOLI, E.; CURCIO, E. Membrane engineering for process intensification: a perspective. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, n. 3, p. 223-227, 2007.

EMTIR, M.; REV, E.; FONYO, Z. Rigorous simulation of energy integrated and thermally coupled distillation schemes for ternary mixture. **Applied Thermal Engineering**, v. 21, p. 1299-1317, 2001.

FLOWER, J. R.; JACKSON, R. **Trans Inst. Chem. Eng**, n. 42, 249-258, 1964.

FREDENSLUND, A. A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC. Elsevier, Amsterdam, 1977.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. Variables affecting the yield of fatty ester from transesterified vegetable oils. **J Am Oil Cheml Soc.**, V. 65, p. 936-938, 1998.

FRESHWATER, D. C., Thermal economy in distillation, **Trans. Inst. Chem. Eng.**, v. 29, p. 149-160, 1951.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **J. Biosci. Bioeng.**, V. 92, p. 405–416, 2001.

GADALLA, M. A. Internal heat integrated distillation columns (iHIDiCs)-New systematic design methodology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 1658-1666, 2009.

GADALLA, M.; JIMENEZ, L.; OUJIC, Z.; JANSENS, P. J. A thermo-hydraulic approach to conceptual design of an internally heat-integrated Distillation column. **Computers and Chemical Engineering**, v. 31, p. 1346-1354, 2007.

GADALLA, M.; OLUJIC, Z.; ESTELLER, L. J.; GONSÁBEZ, G. G. A design method for internal heat integrated distillation columns. In 17th EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING – ESCAPE17, 2007.

GADALLA, M.; OUJIC, Z.; DE RIJKE, A.; JANSENS, P. J. Reducing CO² emissions of internally heat Integrated Distillation columns for separation of close boiling mixtures. **Energy**, v. 32, p. 2409-2417, 2006.

GADALLA, M.; OUJIC, Z.; SUN, L.; DE RIJKE, A.; JANSENS, P. J. Pinch analysis based approach to conceptual design of internally heat integrated distillation columns. **Institution of Chemical Engineers Trans IChemE**, Part A, Chemical Engineering and Design, v. 83, n. A8, p. 987-993, 2005.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, 2018.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097– 1107, 2005.

GLENCHUR, T.; GOVIND, R. Study on a continuous heat integrated distillation column. **Separation Science and Technology**, v. 22, n. 12, p. 2323-2338, 1987.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 1, p. 178-193, 1993.

GOMES, A. C.; CHENDYNSKI, L. T.; SALVIATO, A.; BORSATO, D.; SANTANA, V. T.; DI MAURO, E. Monitoring free radicals formation in the biodiesel oxidation reaction via electronic paramagnetic resonance. **Fuel**, v. 224, p. 255-260, 2018.

GOMES, A. C.; GOMES DA SILVA, E. H. Estudo e simulação de uma coluna de destilação reativa na produção de TAME incluindo técnicas de integração energética. Trabalho Conclusão de Curso. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

GOVIND, R. Dual distillation columns. U.S: Patent 4,681,661 (1987).

GROSSER, J. W.; LOUZADA, E. S.; GMITTER JR., F. G.; CHANDLER, J. L. Somatic hybridization of complementary citrus rootstocks: five new hybrids. **HortScience**, n. 29, p. 812-813, 1994.

HALVORSEN, I. J.; SKOGESTAD, S. Optimal operation of peltyuk distillation: steady state behaviour. **J. Process Control**, v. 9, p. 407-424, 1999.

HANSELDEN, G. G., An approach to minimum power consumption in low temperature gas separation. **Trans. I. Chem. Engrs.**, v. 36, p. 122-132, 1958.

HANSEN, H.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 10, p. 2352-2355, 1991.

HARMSSEN, G. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 9, p. 774-780, 2007.

HASAN, A. H.; AVAMI, A. Water and emissions nexus for biodiesel in Iran. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 93, p. 354-363, 2018.

HAYYAN, A.; HASHIM, M. A. ; HAYYAN, M.; QING, K. G. Biodiesel production from acidic crude palm oil using perchloric acid. **Energy Procedia** 61, p. 2745 – 2749, 2014.

HO, T. J. Design and modeling studies of internally heat-integrated distillation columns. Tese (Doutorado). National Central University, Taiwan, 2010.

HOLLAND, C. D. **Fundamentals of multicomponent distillation**. New York: McGraw-Hill, 2ª ed., 1981.

HUANG, K.; SHAN, L.; ZHU, Q.; QIAN, J. A totally heat-integrated distillation column (THIDiC) – the effect of feed pre-heating by distillate. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, p. 856-864, 2008.

HUANG, K.; SHAN, L.; ZHU, Q.; QIAN, J. Design and control of an ideal heat integrated distillation column (ideal HIDiC) system separating a close-boiling ternary mixture. **Energy**, v. 32, p. 2148-2156, 2007.

HUANG, K.; WANG, S. J.; WENMING, D. Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns - Part III: Application to a MTBE reactive distillation column. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 8, p. 2119-2134, 2008.

HUI, Y. H. Handbook of food science, technology, and engineering. Marcel Dekker, p. 390-454, 2005.

HUMPHREY, J. L.; SEIBERT, A. F.; KOORT, R. A. Separation technologies advances and priorities. Final Report for US Department of Energy. Office of Industrial Technologies. Washington DC, 1991.

JAKOB, A.; GRESEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 23, p. 7924-7933, 2006.

JANSENS, P. J.; FAHKRI, F.; DE GRAAUW, J.; OLUJIC, Z. Energy saving potential heat integrated distillation column. In PROCEEDINGS OF THE TOPICAL DISTILLATION SYMPOSIUM. Spring Meeting Houston, 22-26 April, 2001.

KAESERC, L. M., PRITCHARD. Heat transfer at the surface of sieve trays. **Chemical Engineering Research and Design**. V. 83, n. 8, p. 1038-1043, 2005.

KAUR, J.; SANGAL, V. K. Reducing energy requirements for ETBE synthesis using reactive dividing wall distillation column. **Energy**, v. 126, p. 671-676, 2017.

KEIL, F. J. **Modeling of process intensification – An introduction and overview**. Weinheim: Wiley-VCH, p. 1-7, 2007.

KELLER, G. E.; HUMPHREY, J. L. **Separation process technology**. New York: McGrawHill, 1995.

KHALEDI, R.; BISHNOI, P. R. A method for modeling two- and three-phase reactive distillation columns. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 45, n. 17, p. 6007-6020, 2006.

KING, C. J. **Separation processes**. New York: McGraw-Hill, 2^a ed., 1980.

KIRCHHOFF, M. M. Promoting sustainability through green chemistry. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 44, p. 237-243, 2005.

KISTER, H. Z. **Distillation design**. New York: McGraw-Hill, 1992.

KIVIRANTA-PAKKONEN, P. K.; RINHO, L. K. S.; LINNEKOSKI, J. A.; KRAUSE, A. O. I. **Industrial Engineering Chemical Research**. n. 37, p. 18-24, 1998.

KIVIRANTA-PÄÄKKÖNEN, P.; STRUCKMANN, L.; KRAUSE, A. O. I. Comparison of the various kinetic models of TAME formation by simulation and parameter estimation. **Chemical Engineering Technology**. v. 21, n. 4, p. 321-326, 1998.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36-59, 2017.

KRISHNAMURTHY, R.; TAYLOR, R. A Nonequilibrium stage model of multicomponent separation process – Part I: model description and method of solution. **AIChE Journal**, v. 31, n. 3, p. 449-456, 1985.

LANG, L. Dynamic behaviour and operational aspects of heat-integrated distillation processes. **Chem. Eng. Technol.**, v. 19, p. 498-506, 1996.

LAVÈN, J. Internal heat exchange in a concentric tray heat integrated distillation column (CT-HIDiC). Report number: P&E-2413, 2010.

LE GOFF, P.; CACHOT, T.; RIVERO, R. Exergy analysis of distillation processes. **Chem. Eng. Technol.**, v. 19, p. 478-485, 1996.

LEE, J. H.; DUDUKOVIC, M. P. A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column. **Computers and Chemical Engineering**, v. 23, p. 159-172, 1998.

LEÓN PULIDO, J.; MARTINEZ, E. L.; BINELI, A. R. R.; WOLF, M. R.; MACIEL FILHO, R. Proceedings of the world congress on engineering and computer science, v. 2, p. 742-747, 2010.

LEÓN PULIDO, J.; MARTÍNEZ, E.; WOLF, M.; MACIEL FILHO, R. Heat integrated reactive distillation column (r-HIDiC): implementing a new technology distillation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 1303-1308, 2011.

LEÓN PULIDO, J.; WOLF, M. R.; MACIEL FILHO, R. Simulação da coluna com Integração Interna de Calor (CDIIC) na separação da mistura metanol-água. In 3º ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA QUÍMICA, Rio de Janeiro, 2010. Disponível online em <http://www.abq.org.br/entequi/2010/trabalhos/1/1-20-7749.htm>.

LEVENSPIEL, O. **Engineering flow and heat exchanger**. Ed. Reverté S.A., 1993, 245-259 p.

LEWIS, W. K. The efficiency and design of rectifying columns for binary mixtures. **Journal Ind. Eng. Chem.**, v. 14, n. 6, p. 492-497, 1922.

LI, X. G.; LIU, D. X.; XU, S. M.; LI, H. CFD simulation of hydrodynamics of valve tray. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, p. 145-151, 2009.

LINNHOFF, B. Pinch Analysis. A State of the Art Review. **Trans. I Chem E**, v. 71, p. 503-515, 1993.

LIU, X. G.; QIAN, J. X. **Chem. Eng. Technol.**, n. 23, p. 235-241, 2000.

LUYBEN, L. W. Comparison of pressure-swing and extractive-distillation methods for Methanol-recovery systems in the TAME reactive-distillation process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5715-5725, 2005.

LUYBEN, L. W. **Reactive distillation design and control**. New York: Wiley, 2008.

MA, J.; XIONG, D.; LI, H.; DING, Y.; XIA, X.; YANG, Y. Vapor intrusion risk of fuel ether oxygenates methyl tert-butyl ether (MTBE), tert-amyl methyl ether (TAME) and ethyl tert-butyl ether (ETBE): A modeling study. **Journal of Hazardous Materials**. v. 332, p. 10-18, 2017.

MAH, R. S.; NICHOLAS, J. J.; WODNIK, R. B. Distillation with secondary reflux and vaporization: a comparative evaluation. **AIChE Journal**, v. 23, p. 651-658, 1977.

MALONE, M.; DOHERTY, M. Reactive distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 11, p. 3953–3957, 2000.

MASCOLO, L. F.S. Simulação dinâmica e novos desenvolvimentos do processo de destilação reativa. 300 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

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

MENG, K.; WU, Y.; LIN, Q.; SHAN, F.; FU, W.; ZHOU, K.; LIU, T.; SONG, L.; LI, F. Microexplosion and ignition of biodiesel/ethanol blends droplets in oxygenated hot co-flow. **Journal of the Energy Institute**, 2018.

MERCADO, G. J. R. Design and analysis in modeling reactive separation processes. 93 p. Tese (Doutorado). University of Puerto Rico, Mayaguez, 2008.

MOHANAZADEH, F.; AGHVAMI, M. Ionic liquids as reagent and reaction medium: preparation of alkyl aryl ethers. **Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly**, v. 138, p. 47-49, 2007.

MUHAMMAD, A. A.; WILLIAM, L. L. Planwide control for TAME production using reactive distillation. **AIChE Journal**, n. 50, p. 1462-1473, 2004.

MURPHREE, E. V. Rectifying column calculations. **Ind. Eng. Chem.**, v. 17, n. 7, p. 747-750, 1925.

MUTHIA, R.; REIJNEVELD, A. G. T.; VAN DER HAM, A. G. J.; TEN KATE, A. J. B.; BARGEMAN, G.; KERSTEN, S. R. A.; KISS, A. Novel method for mapping the applicability of reactive distillation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 128, p. 263-275, 2018.

NAITO, K.; NAKAIWA, M.; HUANG, K.; ENDO, A.; ASO, T.; NAKANISHI, T.; NAKAMURA, T.; NODA, H.; TAKAMATSU, T. Operation of bench scale ideal heat

integrated distillation column (HIDiC): an experimental study. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, p. 495-499, 2000.

NAKAIWA, M.; HUANG, K.; OWA, M.; AKIYA, T.; NAKANE, T.; SATO, M.; Takamatsu, T. **Energy**, n. 22, p. 621-625, 1997.

NAKAIWA, M.; HUANG, K.; OWA, M.; AKIYA, T.; NAKANE, T. Operating an ideal heat integrated distillation column with different control algorithms. **Computers and Chemical Engineering**, v. 22, p. 389-393, 1998.

NAKAIWA, M.; HUANG, K.; NAITO, K.; ENDO, A.; OWA, M.; AKIYA, T.; NAKANE, T.; TAKAMATSU, T. A new configuration of ideal heat Integrated Distillation columns. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, p. 239-245, 2000.

NAKAIWA, M.; HUANG, M.; NAITO, K.; ENDO, A.; AKIYA, T.; NAKANE, T.; TAKAMATSU, T. **Comp. & Chem. Eng.**, n. 25, p. 737-744, 2001.

NAKAIWA, M.; HUANG, K.; ENDO, A.; OHMORI, T.; TAKAMATSU, T. Internally heat integrated distillation columns: a review. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 81, p. 162-177, 2003.

NARVAEZ, P. C.; RINCON, S. M.; SANCHEZ, F. J. Kinetics of palm oil Methanolysis. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 84, p. 971-977, 2007.

NGUYEN N.; DEMIREL Y. Retrofit of distillation columns in biodiesel production plants. **Energy**, v. 35, n. 4, p. 1625-2632, 2010.

NODA, H.; TAKAMATSU, T.; ASO, K.; NAKANISHI, T.; YOSHIDA, K.; NAKAIWA, M.; MUKAIDA, T.; KURATANI, N. Developmen on coaxial heat integrated distillation column (HIDiC). **Korean Journal Chemical Engineer**, v. 17, n. 5, p. 593-596, 2000.

NOOR, C. W. M.; NOOR, M. M.; MAMAT, R. Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 127-142, 2018.

NOVITA, F. J.; LEE, H. Y.; LEE, M. Energy-efficient design of an ethyl levulinate reactive distillation process via a thermally coupled distillation with external heat integration arrangement. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 24, p. 7037-7048, 2017.

O'CONNELL, H. E. Plate efficiency of fractionating columns and absorbers. **AIChE Journal**, v. 42, p. 741-755, 1946.

PÉREZ-SÁNCHEZ, A.; MONTERO-ALPÍREZ, G.; AYALA-BAUTISTA, J. R.; CORONADO-ORTEGA, M. A.; GARCÍA-GONZÁLEZ, C.; CAMPBELL-RAMÍREZ, H. E. Simulación en Aspen de la combustion de mezclas diesel-biodiesel. **Ingeniería Investigación y Tecnología**, v. 14, n. 1, p. 83-92, 2015.

PESCARINI, M. H.; BARROS, A. A. C.; MACIEL, M. R. W. Development of a software for simulating separation processes using a nonequilibrium stage model. In:

6th EUROPEAN SYMPOSIUM COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING, p. 279-284, 1996.

PETLYUK, F. B.; PLATANOV, V. M.; SLAVINSKII, D. M. Thermodynamically optimal method for separating multicomponent mixtures, **Intl. Chem. Eng.**, v. 5, n. 3, p. 555-561, 1965.

PILAVANCHI, P. A.; SCHENK, E.; PEREZ-CISNEROS, E.; GANI, R. Modeling and simulation of reactive distillation operations. **Industrial and Chemical Engineering Research**, v. 36, n. 8, p. 3188-3197, 1997.

PRADANA, Y. S.; HIDAYAT, A.; PRASETYA, A.; BUDIMAN, A. Biodiesel production in a reactive distillation column catalyzed by heterogeneous potassium catalyst. **Energy Procedia**, v. 143, p. 742-747, 2017.

PRADO, M.; FAIR, J. R. Fundamental model for the prediction of sieve tray efficiency, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, p. 1031, 1990.

RAMKISSOON, A; MOONISAR, R; MARAJ, D; RIVEROL, C. Multiple Analysis in a Reactive Distillation Column for the Synthesis of tert-Amyl Methyl Ether. **Chemical Engineering and Technology**. v.. 37, n. 12, p 2190-2195, 2014.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**. n. 100, p. 261-268, 2009.

RATHMANN, R.; HENRIQUES JR.; M. F.; SZKLO, A. Sistema brasileiro de cap-and-trade no setor industrial: vantagens, desafios, reflexos na competitividade internacional e barreiras à implementação. Estudo contratado pela Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável, Rio de Janeiro, FBDS, 2010.

REAY, D. A.; REMSHAW, C.; HARVEY, A. P. **Process intensification: engineering for efficiency, sustainability and flexibility**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008, 444 p.

RECHNIA, P.; MALAIKA, A.; KOZŁOWSKI, M. Synthesis of tert-amyl methyl ether (TAME) over modified activated carbon catalysts. **Fuel**, v. 154, p. 338-345, 2015.

REIS, M. H. M. Desenvolvimento de modelagens de não equilíbrio para caracterização e aplicação em simulacrao de colunas de destilação complexa. 254 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

REIS, M. H. M.; MASCOLO, L. F. S.; WOLF MACIEL, M. R. Development of a robust algorithm to compute reactive azeotropes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 395-403, 2006.

RÉV, E.; EMTIR, M.; SZITKAI, Z.; MIZSEY, P.; FONYÓ, Z. Energy savings of integrated and coupled distillation systems. **Comp. and Chem. Eng.**, v. 25, p. 119-140, 2001.

RIJKE, A.; TESSELAAR, W.; GADALLA, M. A.; OLUJIC, A.; JANSENS, P. J. **Distillation & absorption**, England, UK, 2006.

RIVAS, D.; CASTRO, H. E.; VILLANUEVA, P. A., VAN DER MEER, W. Evaluation method for process intensification alternatives. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 123, p. 221-232, 2018.

RIVERO, R. Exergy simulation and optimization of adiabatic and diabatic binary distillation. **Energy**, v. 26, p. 561-593, 2001.

ROMAGNOLI E, S.; BORSATO, D.; RAMAZZOTTI, L.; SILVA, C.; CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K. G.; CANESIN, E. A. Kinetic parameters of the oxidation reaction of commercial biodiesel with natural antioxidant additives. **Industrial Crops and Products**, vl. 125, p. 59-64, 2018.

ROUSSEAU, R. W. **Handbook of separation process technology**. New York: Wiley, 1987.

SAHOO, P. K.; DAS, L. M. Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. **Fuel**, n. 88. p. 1588-1594, 2009.

SANLI, H.; CANAKCI, M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2713–2719, 2008.

SCHIFTER, I.; GONZÁLEZ, U.; DÍAZ, L.; GONZÁLEZ, M. L.; MEJÍA, C. I. Experimental and vehicle (on road) test investigations of spark-ignited engine performance and emissions using high concentration of MTBE as oxygenated additive. **Fuel**, v. 187, p. 276-284, 2017.

SCHMAL, J.P.; KOOI, H.J.; DE RIJKE, A.; OLUJIĆ, Ž.; JANSENS, P.J. Internal versus external heat integration: operational and economic analysis. **Chemical Engineering Research and Design**. n. 84, p. 374, 2006.

SCHULTZ, M. A.; STEWART, D. G.; HERRIS, J. M.; ROSENBLUM, S. P.; SHAKUR, M. S.; O'BRIEN, D. E. Reduce costs with dividing wall columns. **Chem. Eng. Progress**, v. 98, n. 5, p. 64-71, 2002.

SCOTT, K. Process intensification: An electrochemical perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. 1, p. 1406-1426, 2018.

SEADER J.D. US Patent NO. 4,234,391 (1978/1980).

SEGOVIA–HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S.; JIMÉNEZ, A. A short note about energy–efficiency performance of thermally coupled distillation sequences. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, n. 84, p. 139–144, 2006.

SELAIMIA, R.; BEGHIEL, A.; OUMEDDOUR, R. The synthesis of biodiesel from vegetable oil. *Procedia*. **Social and Behavioral Sciences**, v. 195, p. 1633-1638, 2015.

SHAH, P.B. Squeeze more out of complex columns. **Chem. Eng. Progress**, v. 98, n. 7, p. 46-55, 2002.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, n. 87, p. 2355-2373, 2008.

SILITONGA A. S.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; CHONG, W. T. Biodiesel conversion from high FFA crude *Jatropha curcas*, *Calophyllum inophyllum* and *Ceiba pentandra* oil. **Energy Procedia**, n. 61, p. 480-483, 2014.

SMITH, A. Y.; HUDDLESTON, M. N. New MTBE design new commercial. **Hyd. Proc.**, p. 121-123, 1982.

SMITH, R. **Chemical Process Design**. New York: McGraw-Hill, p. 341-354, 1995.

SUMMERS, D. R. Performance diagrama all your tray hydraulics in one place. In AICHE ANNUAL MEETING, Austin (TX) USA, 2004

SUNDMACHER, K.; KIENLE, A. **Reactive distillation: status and future directions**. Weinheim: Wilay-VCH, 287 p., 2003.

SUPHANIT, B. Design of internally heat-integrated distillation column (HIDiC): Uniform heat transfer vs uniform heat distribution. **Energy**, v. 35, p. 1505-1514, 2010.

SZULCZEWSKA, B.; ZBICINSKI, I.; GORAK, A. Liquid flow on structured packing: CFD simulation and experimental study. **Chemical Engineering Technology**. v. 26, p. 580-584, 2003.

TAKAMATSU, T.; NAKAIWA, M.; HUANG, K.; AKIYA, T.; NODA, H.; NAKANISHI, T.; ASO, K. Simulation oriented development of a new heat integrated distillation column and its characteristics for energy saving. **Comp. Chem. Eng.**, v.. 21, p. 243-247, 1997.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Multicomponent mass transfer**. New York: Wiley, 1993.

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

TELEKEN, J. C.; WERLE, L. O.; MARANGONI, C.; QUADRI, M. B.; MACHADO, A. F. CFD simulation of multiphase flow in a sieve tray of a distillation column. **Braz. J. Petrol. Gas.**, v.3, n.3, p. 93-102, 2009.

TELEKEN, J. C.; WERLE, L. O.; PARISOTTO, I. G. B.; MARANGONI, C.; MENEGUELO, A. P.; MACHADO, A. F. Computational fluid dynamic simulation of the feed distribution system of a falling film distillation device. In 20th EUROPEAN SYMPOSIUM ON CUMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING. Elsevier, 2010a.

TELEKEN, J. C.; WERLE, L. O.; PARISOTTO, I. G. B.; MARANGONI, C.; MENEGUELO, A. P.; MACHADO, A. F. Fluid dynamic study of multiphase flowing a sieve tray of a distillation column. In 20th EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING. Elsevier, 2010b.

TIAN, Y.; DEMIREL, S.; HASAN, M.; PISTIKOPOULOS, E. An overview of process systems engineering approaches for process intensification: State of the art. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 133, p. 160-210, 2018.

TONDEUR, D.; KVAALEN, E. Equipartition of entropy-production. An optimality criterion for transfer and separation processes. **Ind. Eng. Chem Res**, v. 26, p. 50-56, 1987.

TSOURIS, C.; PORCELLI, J. V. Process intensification-Has its time finally come. **Chemical engineering progress**, v. 99, n.10, p. 50-55, 2003.

TUNG, H. H.; DAVIS, J. F.; MAH, R. S. H. Fractionating condensation and evaporation in plate-fin devices. **AIChE Journal**. n. 32, p. 1116 – 1124, 1986.

TUNTIWIWATTANAPUN, N.; TONGCUMPOU, C. Sequential extraction and reactive extraction processing of spent coffee grounds: An alternative approach for pretreatment of biodiesel feedstocks and biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, v. 117, p. 359-365, 2018.

VAN WYK, S. VAN DER HAM, A. G. J.; KERSTEN, S. R. A. Pervaporative separation and intensification of downstream recovery of acetone-butanol-ethanol (ABE). **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 130, p. 148-159, 2018.

VANAKI, A. Steady-state simulation of a reactive internally heat integrated distillation column (R-HIDiC) for synthesis of tertiary-amyl methyl ether (TAME). **Chemical engineering and Processing**, v. 52, p. 21– 27, 2012.

VARMA, R. S.; JACHUCK, R. J. J.; SELVARAJ, D. K. Process Intensification: oxidation of benzyl alcohol using a continuous isothermal reactor under microwave irradiation. **The Royal Society of Chemistry**, v. 08, p. 29-33, 2006.

VASCONCELOS, C. J. G. Simulação, otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

VELJKOVIC, V. B.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed calcium oxide. **Fuel**. n. 88, p. 1554-1562, 2009.

VILLERMAUX, J. Future Challenges for basic research in chemical engineering. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 14, p. 2525-2535, 1993.

WANG, H.; MUSTAFFAR, A.; PHAN, A. N.; ZIVKOVIC, V.; REAY, D.; LAW, R.; BOODHOO, K. A review of process intensification applied to solids handling. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.118, p. 78-107, 2017.

WANG, Y.; LIU, Z.; HUANG, S.; LIU, W.; LI, W. Experimental investigation of shell-and-tube heat exchanger with a new type of baffles. **Heat and Mass Transfer**, n. 47, p. 833-839, 2011.

WARNER, J. C.; CANNON, A. S.; DYE, K. M. Green chemistry. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 24, n. 7–8, p.775-799, 2004.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and γ . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 7, p. 1372-1381, 1987.

WEST, R. G.; GILBERT, W. D.; SHIMIZU, T. Mechanism of mass transfer on bubble plates efficiencies. **Ind. Eng. Chem.**, v. 44, n. 10, p. 2470-2478, 1952.

WESTERTERP, K. R. Multi-functional reactors. **Chem. Eng. Sci.** n. 47, p. 2195–2206, 1992.

WISUTWATTANA, A.; FRAUZEM, R.; SURIYAPRAPHADILOK, U.; GANI R. Intensification of ethylene glycol production process. **Computer Aided Chemical Engineering**. V. 40, p. 1135-1140, 2017.

WITTIG, R.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Prediction of phase equilibria and excess properties for systems with sulfones. **AIChE Journal**, v. 49, n. 2, p. 530-537, 2003.

WOLFF, E. A.; SKOGESTAD, S. Operation of integrated three product (petlyuk) columns. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 2094-2103, 1995.

WOODS, R. Biodiesel production method and apparatus. WO 2008/100798 August 2008.

WRIGHT, H. J. A report on ester interchange. **Oil and Soap**, v. 21, p. 145-148, 1944.

WRIGHT, R. O. Fractionation apparatus. U.S Patent 2, 471,134, 1949.

XU, L.; CHEN, D.; YAN, B.; YUAN, X. Experimental investigation on heat exchange and separation performance of an internal heat-integrated distillation column. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, p. 1087-1091, 2014.

XUAN, J.; LEUNG, M. K. H.; Y. C., D.; MENG, L. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, p. 1-13, 2008.

YAMAKI, T.; MATSUDA, K.; NA-RANONG, D.; MATSUMOTO, H. Energy-saving performance of reactive distillation process for TAME synthesis through multiple

steady state conditions. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 130, p. 101-109, 2018.

YU, J.; CHEN, L.; XIGANG, Y.; ZENG, A.; JU, J. C. F. D. Simulation of the heat and mass transfer process during centrifugal short-path distillation. **Chemical and Engineering Technology**, v. 38, n. 1, p. 173-180, 2015.

YUANG, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. **Fuel**, v. 84, p. 943-950, 2005.

ZHANG, W.; TAN, R. B. H. A model for bubble formation and weeping at a submerged orifice. **Chem. Eng. Sci.** n. 55, p. 6243-6250, 2000.

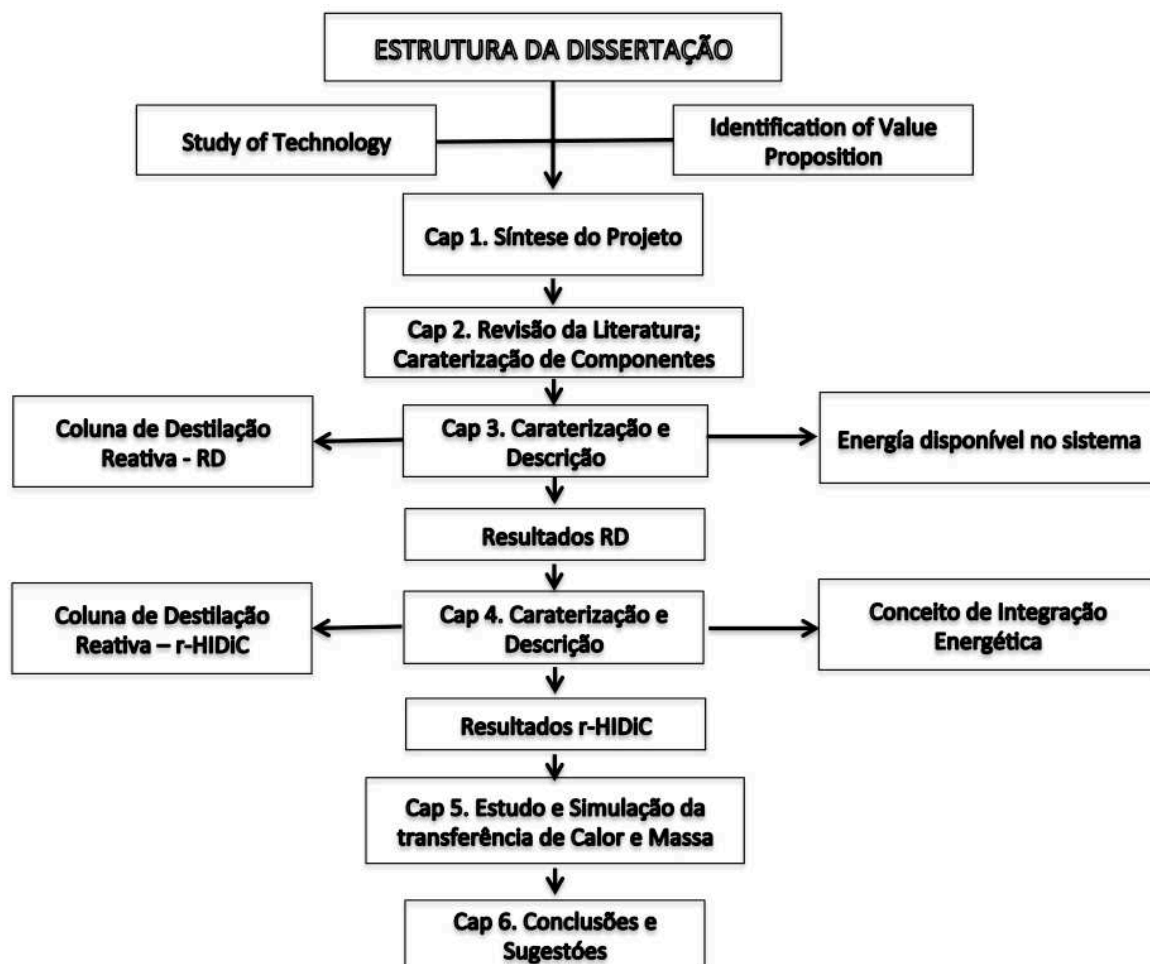
ZHANG, W.; TAN, R. B. H. A model for bubble formation and weeping at a submerged orifice with liquid cross flow. **Chem. Eng. Sci.** n. 58, p. 287-295, 2003.

ZHANG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil:1. Process design and technological assessment. **Bioresour. Technology**, v. 89, p. 1–16, 2003.

ZHANG, Y.; HUANG, R.; HUANG, Y.; HUANG, S.; ZHOU, P.; CHEN, X.; QIN, T. Experimental study on combustion characteristics of an n-butanol-biodiesel droplet. **Energy**, v. 160, p. 490-499, 2018.

Apêndices

Apêndice A – Metodologia do desenvolvimento da tese



Apêndice B – Óleos usados na produção de biodiesel

Tipo de óleo	<i>Composição de ácidos graxos livres % peso/peso</i>							<i>Ref.</i>
	Mirístico (14:0)	Palmítico (16:0)	Esteárico (18:0)	Oleico (18:1)	Linoleico (18:2)	Linolênico (18:3)	Láurico (12:0)	
<i>Coco</i>	18.3	9.2	2.9	6.9	1.7	-	-	Yuang <i>et al.</i> , 2005
<i>Girassol</i>	-	6.4	2.9	17.7	72.9	-	-	Sanli <i>et al.</i> , 2008
<i>Jatropha curcas</i>	1.4	15.6	9.7	40.8	32.1	-	-	Sherma <i>et al.</i> , 2008
<i>Milho</i>	1--2	8--12	2--5	19--49	34--62	1.1	-	Gerpen, 2005
<i>Microalgas</i>	12--21	55--57	1--2	58--60	4--20	14--30	-	Meng, 2009
<i>Oliva</i>	-	11	3.6	75.3	9.5	0.6	-	Yuang <i>et al.</i> , 2005
<i>Palma</i>	1.4	43.9	17.0	30.1	9.5	0.3	-	Sanli <i>et al.</i> , 2008
<i>Babaçu</i>	17	84.5	14	2	-	-	44	Castro, 1999
<i>Gorduras</i>	2.9	28.7	19.5	44.4	3.6	0.9	-	Demirbas, 2006
<i>Soja</i>	0.1	6-10	2--5	20-30	50-60	5-11	-	Brigs & Palligamai, 2008
<i>Óleo de cozinha</i>	1	23	10	50	15	-	-	Cao <i>et al.</i> , 2008

Apêndice C – Normalização ANP N°7, 2008 para o biodiesel

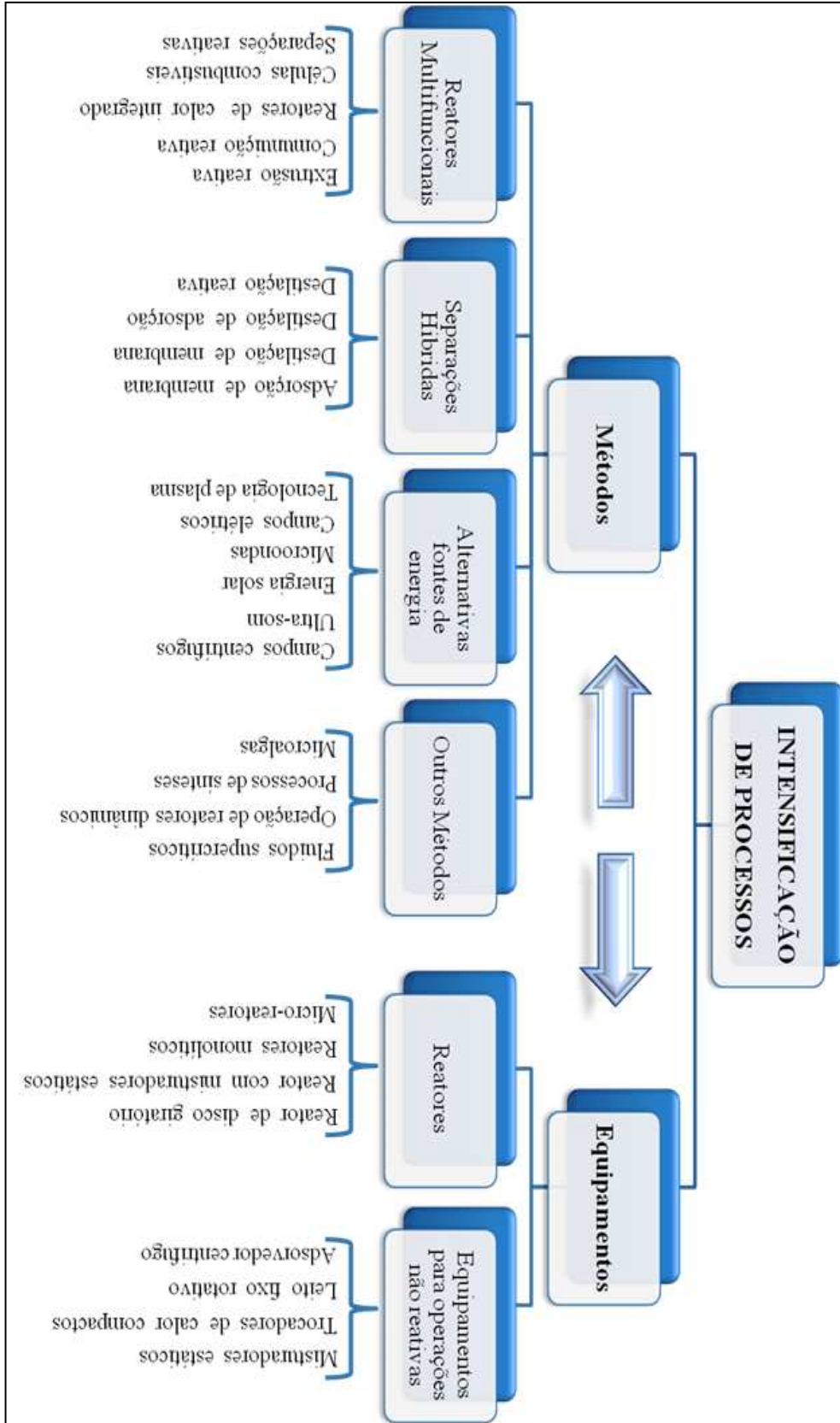
Característica	Unidade	Limite LII (1)	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 - 900	7148	1298	EN/ISO 3675
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 - 6,0	10441	445	EN/ISO 3104
Teor de Água máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN/ISO 12937
Contaminação Total máx.	mg/kg	24	-	-	EN/ISO 12662
Ponto de Fulgor mín.(3)	°C	100	14598	93	EN/ISO 3679
Teor de Éster, mín.	%massa	96,5	15342	-	EN 14103
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-
Glicerol livre, máx	%massa	0,02	15341	6584	-
Glicerol total, máx.	%massa	0,25	15344	6584	-
Mono, di e triacilglicerol	%massa	ANOTAR	15342	6584	-
Metanol ou Etanol, máx	%massa	0,2	15343	-	EN 14110

Fonte: Adaptado de resolução ANP N°7, 2008

Apêndice D – Normalização europeia para o biodiesel

Propriedade	Unidade	Limite Inferior	Limite Superior	Método de Teste
Conteúdo de éster	% (m/m)	96,5	-	EN 14103 d
Densidade a 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675/ ISO 12185
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Ponto de Fulgor	°C	> 101	-	ISO CD 3679e
Número de cetano	-	51,0	-	EN ISO 5165
Conteúdo de água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Corrosão ao anel de cobre (3 h a 50 °C)	Classificação	Classe 1	Classe 1	EN ISO 2160
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,5	pr EN 14104
Índice de iodo	-	-	120	pr EN 14111
Conteúdo de Metanol	% (m/m)	-	0,2	pr EN 141101
Conteúdo de Monoacilgliceróis	% (m/m)	-	0,8	pr EN 14105m
Conteúdo de Diacilgliceróis	% (m/m)	-	0,2	pr EN 14105m
Conteúdo de Triacilgliceróis	% (m/m)	-	0,2	pr EN 14105m
Glicerina Livre	% (m/m)	-	0,02	pr EN 14105m
Glicerina Total	% (m/m)	-	0,25	pr EN 14105m/ pr EN 14106
Conteúdo de Fósforo	mg/kg	-	10	pr EN 14107p

Apêndice E – Domínios e aplicações da intensificação de processos



Adaptado de Charpentier, 2007

Apêndice F – Ficha técnica dos componentes

Propriedades físicas do METANOL

<i>Nome</i>	METANOL
<i>Fórmula Química</i>	CH ₄ O
<i>Estrutura Molecular</i>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
<i>Densidade</i>	0,7918 g.cm ⁻³
<i>Ponto de ebulição</i>	64,7 °C, (338 °K), 148°F
<i>Pressão de vapor</i>	13,2 kPa (20 °C)
<i>Solubilidade</i>	solúvel: H ₂ O

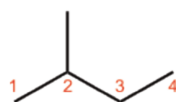
- Propriedades físicas do 2-METHYL-1-BUTENE

<i>Nome</i>	2-Methyl-1-Butene
<i>Fórmula Química</i>	C ₅ H ₁₀
<i>Estrutura Molecular</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$
<i>Densidade</i>	0,7918 g.cm ⁻³
<i>Ponto de ebulição</i>	31,3 °C
<i>Pressão de vapor</i>	9.98 psi (20 °C)
<i>Solubilidade</i>	Estável e inflamável

- Propriedades físicas do N-PENTANO

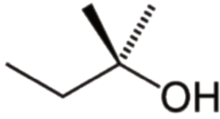
<i>Nome</i>	Pentane
<i>Fórmula Química</i>	C ₅ H ₁₂
<i>Estrutura Molecular</i>	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
<i>Densidade</i>	0,63 g.cm ⁻³
<i>Ponto de ebulição</i>	36 °C
<i>Pressão de vapor</i>	500 mmHg (25 °C)
<i>Solubilidade</i>	Estável

- Propriedades físicas do 2-METILBUTANO

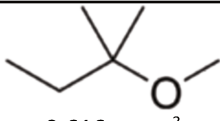
<i>Nome</i>	2-Metil Butano
<i>Fórmula Química</i>	iC ₅ H ₁₂
<i>Estrutura Molecular</i>	
<i>Densidade</i>	0,616 g.cm ⁻³
<i>Ponto de ebulição</i>	28 °C
<i>Pressão de vapor</i>	800 hPa (20 °C)
<i>Solubilidade</i>	Imiscível em água

- Propriedades físicas do 2M2B

<i>Nome</i>	2-Methyl-2-butanol
-------------	--------------------

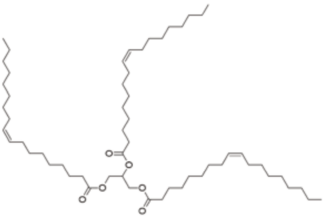
<i>Fórmula Química</i>	C ₅ H ₁₂ O
<i>Estrutura Molecular</i>	
<u>Densidade</u>	805 g.cm ⁻³
<u>Ponto de ebulição</u>	101-103 °C
<u>Pressão de vapor</u>	1,6 KPa (20 °C)
<u>Solubilidade</u>	120 g/dm ⁻³

- Propriedades físicas do TAME (tert-amyl-methyl-ether)

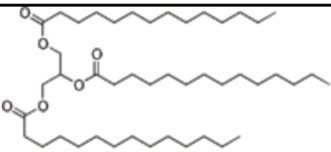
<i>Nome</i>	Tert-amyl-methyl-ether
<i>Fórmula Química</i>	
<i>Estrutura Molecular</i>	
<u>Densidade</u>	0,616 g.cm ⁻³
<u>Ponto de ebulição</u>	28 °C
<u>Pressão de vapor</u>	99,72 mmHg (20-25 °C)
<u>Solubilidade</u>	4294,92 mg/L

➤ CASO 2:

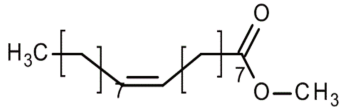
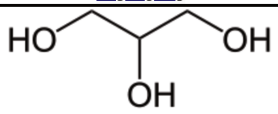
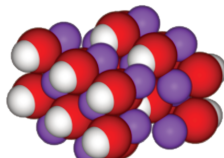

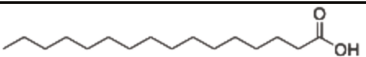
- Propriedades físicas do TRIOLEÍNA

<i>Nome</i>	Trioleína
<i>Fórmula Química</i>	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆
<i>Estrutura Molecular</i>	
<u>Densidade</u>	0,95 g.cm ⁻³
<u>Ponto de ebulição</u>	554 °C, (827,4 °K), 1030°F
<u>Pressão de vapor</u>	--
<u>Solubilidade</u>	Solúvel

- Propriedades físicas do TRIMIRISTINA

<i>Nome</i>	Trimiristina
<i>Fórmula Química</i>	C ₄₅ H ₈₆ O ₆
<i>Estrutura Molecular</i>	
<u>Densidade</u>	0,885 g.cm ⁻³
<u>Ponto de ebulição</u>	311 °C
<u>Pressão de vapor</u>	--
<u>Solubilidade</u>	Insolúvel

- Propriedades físicas do METIL OLEATO

<i>Nome</i>	Metil Oleato
<i>Fórmula Química</i>	$C_{19}H_{36}O_2$
<i>Estrutura Molecular</i>	
<i>Densidade</i>	0,87 g.cm ⁻³
<i>Ponto de ebulição</i>	202-210 °C
<i>Pressão de vapor</i>	--
<i>Solubilidade</i>	Insolúvel
• Propriedades físicas do GLICEROL	
<i>Nome</i>	Glicerol
<i>Fórmula Química</i>	$C_3H_8O_3$
<i>Estrutura Molecular</i>	
<i>Densidade</i>	1,261 g.cm ⁻³
<i>Ponto de ebulição</i>	290 °C
<i>Pressão de vapor</i>	<0.1 kPa a (20 °C)
<i>Solubilidade</i>	Solúvel
• Propriedades físicas do NaOH	
<i>Nome</i>	NaOH
<i>Fórmula Química</i>	NAOH
<i>Estrutura Molecular</i>	
<i>Densidade</i>	2,1 g.cm ⁻³
<i>Ponto de ebulição</i>	1390 °C
<i>Pressão de vapor</i>	--
<i>Solubilidade</i>	Estável e solúvel
• Propriedades físicas do ÁGUA	
<i>Nome</i>	Água
<i>Fórmula Química</i>	H ₂ O
<i>Estrutura Molecular</i>	
<i>Densidade</i>	1 g.cm ⁻³
<i>Ponto de ebulição</i>	100 °C
<i>Pressão de vapor</i>	1 atm (20 °C)
<i>Solubilidade</i>	--
• Propriedades físicas do TRIPALMITICO	
<i>Nome</i>	Tripalmitico
<i>Fórmula Química</i>	$C_{51}H_{98}O_6$
<i>Estrutura Molecular</i>	
<i>Densidade</i>	0,85 g.cm ⁻³
<i>Ponto de ebulição</i>	351 °C
<i>Pressão de vapor</i>	--
<i>Solubilidade</i>	Estável

Apêndice G – Propriedades dos componentes - Síntese de biodiesel

Propriedades dos componentes – Síntese de biodiesel A

Propriedade/Unidade	METHY L-M	METHY L-S	1-O	MMM	PPP	PPS	PPO	POS	MMP
Gibbs Padrão de Formação GI (J/kmol)	- 2,20E+08	- 2,42E+08	- 3,02E+08	-	-	-	-	-	-
Entalpia Padrão de Formação GI (J/kmol)	- 6,44E+08	- 7,42E+08	- 1,16E+09	- 2,07E+09	- 2,14E+09	- 2,18E+09	- 2,10E+09	- 2,14E+09	- 2,09E+09
Entalpia de Vaporização (J/kmol)	5,44E+07	6,06E+07	7,09E+07	-	-	-	-	-	-
Entalpia padrão de combustão (J/kmol)	- 8,81E+09	- 1,12E+10	- 1,19E+10	-	-	-	-	-	-
Peso Molecular	242,402	298,51	356,546	723,174	807,336	835,389	833,373	861,427	751,228
Pressão Crítica (N/m²)	1,42E+06	1,08E+06	1,01E+06	418300	366874	352837	350433	337854	399391
Gravidade Específica Padrão	0,865421	0,868064	0,953565	0,904398	0,906716	-	-	-	-
Temperatura de Ebulição (K)	569,9	623,7	647,017	784,847	794,264	800,847	800,847	807,339	788,187
Temperatura Crítica (K)	741,2	781,1	815,794	898,558	923,368	930,937	930,234	937,526	907,211
VB (cum/kmol)	0,385232	0,498846	0,532844	-	-	-	-	-	-
Volume Crítico (cum/kmol)	0,993	1,31	1,25028	2,61337	2,94793	3,05945	3,04896	3,16048	2,72489
Fator de Compressibilidade Crítica	0,229	0,219	0,204	0,141128	0,197881				

Propriedades dos componentes – Síntese de biodiesel B

Propriedade/Unidade	PPLI	POO	PLIO	OOS	OOLI	MPLI	METHY-LI	1-M	1-P
Entalpia Padrão de Formação GI (J/kmol)	-2,00E+09	2,06E+09	1,96E+09	-2,10E+09	3,17E+09	1,97E+09	-5,02E+08	1,06E+09	-1,11E+09
Peso Molecular	831,358	859,411	857,395	887,465	883,433	803,304	294,478	302,455	330,508
Pressão Crítica (N/m²)	3,50E+05	3,36E+05	3,36E+05	324378	320516	364035	1120240	1314010	1160380
Gravidade Específica Padrão	-	-	-	-	-	-	0,890667	1,17736	1,15734
Temperatura de Ebulição (K)	800,847	807,339	807,339	813,739	813,739	798,126	621,811	628,678	637,935
Temperatura Crítica (K)	930,087	936,848	936,707	943,884	942,573	922,482	773	786,944	802,656
Volume Crítico (cum/kmol)	3,03566	3,14999	3,13669	3,26151	3,24053	2,92414	1,22698	1,03773	1,14925
Fator de Compressibilidade Crítica	-	-	-	-	-	-	0,213862	0,206455	0,195427

Propriedades dos componentes – Síntese de biodiesel C

Propriedade/Unidade	1-S	1-LI	MM	PP	OO	PO
Entalpia Padrão de Formação GI (J/kmol)	-1157180000	-1,16E+09	-1,55E+09	-1,63E+09	-1,71E+09	-1,67E+09
Peso Molecular	358,562	354,53	512,814	568,922	620,998	594,96
Pressão Crítica (N/m²)	1034970	1,01E+06	6,56E+05	5,69E+05	491337	527099
Gravidade Específica Padrão	1,14168	-	-	-	-	-
Temperatura de Ebulição (K)	647,017	647,017	711,039	722,645	737,886	730,324
Temperatura Crítica (K)	817,114	815,517	844,245	866,717	884,905	876,039
Volume Crítico (cum/kmol)	1,26077	1,23698	1,81968	2,04272	2,24478	2,14375

Propriedades dos componentes – Síntese de biodiesel D

Propriedade/Unidade	PLI	MP	PS	OS	LIO	MLI
Entalpia Padrão de Formação GI (J/kmol)	-1,67E+09	-1,59E+09	-1,67E+09	-1,71E+09	-1708930000	-1,63E+09
Peso Molecular	592,944	540,868	596,976	623,014	618,982	564,89
Pressão Crítica (N/m²)	526657	609063	533059	496494	490954	5,61E+05
Temperatura de Ebulição (K)	730,324	717,037	730,324	737,886	737,886	725,017
Temperatura Crítica (K)	875,841	855,829	876,987	885,808	884,716	865,504
Volume Crítico (cum/kmol)	2,13045	1,9312	2,15424	2,25527	2,23148	2,01893

Apêndice H – Pacote PALM-OIL Aspen Plus V9®

Pacote: PALM-OIL, tomado de Aspen Plus V9

1. Kinetic $OOO + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-O} + OO$
2. Kinetic $OO + \text{Methyl-O} \rightarrow OOO + \text{Methanol}$
3. Kinetic $OO + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-O} + 1-O$
4. Kinetic $\text{Methyl-O} + 1-O \rightarrow OO + \text{Methanol}$
5. Kinetic $1-O + \text{Methanol} \rightarrow \text{Glycerol} + \text{Methyl-O}$
6. Kinetic $\text{Glycerol} + \text{Methyl-O} \rightarrow \text{Methanol} + 1-O$
7. Kinetic $MMM + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-M} + MM$
8. Kinetic $\text{Methyl-M} + MM \rightarrow MMM + \text{Methanol}$
9. Kinetic $MM + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-M} + 1-M$
10. Kinetic $\text{Methyl-M} + 1-M \rightarrow MM + \text{Methanol}$
11. Kinetic $1-M + \text{Methanol} \rightarrow \text{Glycerol} + \text{Methyl-M}$
12. Kinetic $\text{Glycerol} + \text{Methyl-M} \rightarrow \text{Methanol} + 1-M$
13. Kinetic $PPP + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-P} + PP$
14. Kinetic $\text{Methyl-P} + PP \rightarrow PPP + \text{Methanol}$
15. Kinetic $PP + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-P} + 1-P$
16. Kinetic $\text{Methyl-P} + 1-P \rightarrow \text{Methanol} + PP$
17. Kinetic $1-P + \text{Methanol} \rightarrow \text{Glycerol} + \text{Methyl-P}$
18. Kinetic $\text{Glycerol} + \text{Methyl-P} \rightarrow \text{Methanol} + 1-P$
19. Kinetic $PPS + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-S} + PP$
20. Kinetic $\text{Methyl-S} + PP \rightarrow PPS + \text{Methanol}$
21. Kinetic $PPS + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-P} + PS$
22. Kinetic $\text{Methyl-P} + PS \rightarrow PPS + \text{Methanol}$
23. Kinetic $PS + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-P} + 1-S$
24. Kinetic $\text{Methyl-P} + 1-S \rightarrow \text{Methanol} + PS$
25. Kinetic $1-S + \text{Methanol} \rightarrow \text{Glycerol} + \text{Methyl-S}$
26. Kinetic $\text{Glycerol} + \text{Methyl-S} \rightarrow \text{Methanol} + 1-S$
27. Kinetic $PS + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-S} + 1-P$
28. Kinetic $\text{Methyl-S} + 1-P \rightarrow \text{Methanol} + PS$
29. Kinetic $PPO + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-O} + PP$
30. Kinetic $\text{Methyl-O} + PP \rightarrow PPO + \text{Methanol}$
31. Kinetic $PPO + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-P} + PO$
32. Kinetic $\text{Methyl-P} + PO \rightarrow PPO + \text{Methanol}$
33. Kinetic $PO + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-P} + 1-O$
34. Kinetic $\text{Methyl-P} + 1-O \rightarrow \text{Methanol} + PO$
35. Kinetic $PO + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-O} + 1-P$
36. Kinetic $\text{Methyl-O} + 1-P \rightarrow PO + \text{Methanol}$
37. Kinetic $MMP + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-P} + MM$
38. Kinetic $MM + \text{Methyl-P} \rightarrow \text{Methanol} + MMP$
39. Kinetic $MMP + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-M} + MP$
40. Kinetic $MP + \text{Methyl-M} \rightarrow \text{Methanol} + MMP$
41. Kinetic $MP + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-P} + 1-M$
42. Kinetic $\text{Methyl-P} + 1-M \rightarrow MP + \text{Methanol}$
43. Kinetic $MP + \text{Methanol} \rightarrow \text{Methyl-M} + 1-P$

44. Kinetic Methyl-M + 1-P --> MP + Methanol
45. Kinetic PPLI + Methanol --> Methy-LI + PP
46. Kinetic Methy-LI + PP --> PPLI + Methanol
47. Kinetic PPLI + Methanol --> Methyl-P + PLI
48. Kinetic Methyl-P + PLI --> PPLI + Methanol
49. Kinetic PLI + Methanol --> Methy-LI + 1-P
50. Kinetic Methy-LI + 1-P --> PLI + Methanol
51. Kinetic PLI + Methanol --> Methyl-P + 1-LI
52. Kinetic Methyl-P + 1-LI --> PLI + Methanol
53. Kinetic 1-LI + Methanol --> Glycerol + Methy-LI
54. Kinetic Glycerol + Methy-LI --> Methanol + 1-LI
55. Kinetic POO + Methanol --> Methyl-O + PO
56. Kinetic Methyl-O + PO --> POO + Methanol
57. Kinetic POO + Methanol --> Methyl-P + OO
58. Kinetic Methyl-P + OO --> POO + Methanol
59. Kinetic POS + Methanol --> Methyl-S + PO
60. Kinetic Methyl-S + PO --> Methanol + POS
61. Kinetic POS + Methanol --> Methyl-P + OS
62. Kinetic Methyl-P + OS --> Methanol + POS
63. Kinetic POS + Methanol --> Methyl-O + PS
64. Kinetic Methyl-O + PS --> Methanol + POS
65. Kinetic PLIO + Methanol --> Methyl-O + PLI
66. Kinetic Methyl-O + PLI --> Methanol + PLIO
67. Kinetic PLIO + Methanol --> Methyl-P + LIO
68. Kinetic Methyl-P + LIO --> Methanol + PLIO
69. Kinetic PLIO + Methanol --> Methy-LI + PO
70. Kinetic Methy-LI + PO --> Methanol + PLIO
71. Kinetic LIO+ Methanol --> Methyl-O + 1-LI
72. Kinetic Methyl-O + 1-LI --> LIO + Methanol
73. Kinetic LIO+ Methanol --> Methy-LI + 1-O
74. Kinetic Methy-LI + 1-O --> LIO + Methanol
75. Kinetic OOS + Methanol --> Methyl-S + OO
76. Kinetic Methyl-S + OO --> OOS + Methanol
77. Kinetic OOS + Methanol --> Methyl-O + OS
78. Kinetic Methyl-O + OS --> OOS + Methanol
79. Kinetic OS + Methanol --> Methyl-O + 1-S
80. Kinetic Methyl-O + 1-S --> Methanol + OS
81. Kinetic OS + Methanol --> Methyl-S + 1-O
82. Kinetic Methyl-S + 1-O --> Methanol + OS
83. Kinetic OOLI + Methanol --> Methy-LI + OO
84. Kinetic Methy-LI + OO --> OOLI + Methanol
85. Kinetic OOLI + Methanol --> Methyl-O + LIO
86. Kinetic Methyl-O + LIO --> OOLI + Methanol
87. Kinetic MPLI + Methanol --> Methy-LI + MP
88. Kinetic Methy-LI + MP --> MPLI + Methanol

Apêndice I – Componentes envolvidos no processo de produção de biodiesel

ID	NOME	ESTRUTURA
METHANOL	METHANOL	CH4O
OOO	TRIOLEIN	C57H104O6
MMM	TRIMYRISTIN	C45H86O6
PPP	TRIPALMITIN	C51H98O6
PPS	TAG-PPS	C53H102O6-13
PPO	TAG-POP	C53H100O6-5
POS	TAG-POS	C55H104O6-3
MMP	TAG-MMP	C47H90O6-10
PPLI	TAG-PLIP	C53H98O6-5
POO	TAG-POO	C55H102O6-6
PLIO	TAG-PLIO	C55H100O6-7
OOS	TAG-OOS	C57H106O6-4
OOLI	TAG-OOLI	C57H102O6-5
MPLI	TAG-MLIP	C51H94O6-3
MM	1,3-DIMYRISTIN	C31H60O5-1
PP	1,3-DIPALMITIN	C35H68O5-1
OO	1,3-DIOLEIN	C39H72O5-1
PO	SN-1-PALMITO-3-OLEIN	C37H70O5-3
PLI	SN-1-PALMITO-3-LINOLEIN	C37H68O5-3
MP	SN-1-MYRISTO-3-PALMITIN	C33H64O5-7
PS	SN-1-PALMITO-3-STEARIN	C37H72O5-7
OS	SN-1-OLEO-3-STEARIN	C39H74O5-4
LIO	SN-1-LINOLEO-3-OLEIN	C39H70O5-8
MLI	SN-1-MYRISTO-3-LINOLEIN	C35H64O5-3
1-M	1-MONOMYRISTIN	C17H34O4
1-P	1-MONOPALMITIN	C19H38O4
1-S	1-MONOSTEARIN	C21H42O4
1-O	MONOOLEIN	C21H40O4
1-LI	1-MONOLINOLEIN	C21H38O4-1
METHYL-O	METHYL-OLEATE	C19H36O2
METHYL-P	METHYL-PALMITATE	C17H34O2-N1
METHYL-M	METHYL-MYRISTATE	C15H30O2-N1
METHYL-S	METHYL-STEARATE	C19H38O2-N1
METHY-LI	METHYL-LINOLEATE	C19H34O2
GLYCEROL	GLYCEROL	C3H8O3