

Cristiane Leal

Simulação e intensificação do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de soja via catálise homogênea e heterogênea

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Navarro Correia de Siqueira Coorientador: Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Rio de Janeiro Fevereiro de 2021



Cristiane Leal

Simulação e intensificação do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de soja via catálise homogênea e heterogênea

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

> Prof. Dr. Rogério Navarro Correia de Siqueira Orientador Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

> > Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa Coorientador Centro Universitário SENAI CIMATEC

Prof. Dr. Francisco José Moura Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

> Prof. Ewerton Emmanuel da Silva Calixto Centro Universitário SENAI CIMATEC

Profa. Dra. Cristiane de Souza Siqueira Pereira Universidade de Vassouras

> Prof. Dr. Reinaldo Coelho Mirre Centro Universitário SENAI CIMATEC

Rio de Janeiro, 25 de fevereiro de 2021

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, da autora e do orientados.

Cristiane Leal

Graduou-se em Engenharia Química (Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro) em 2013. Cursou mestrado em Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 2015. Participou de diversos congressos na área de biocombustíveis e de Engenharia Química. É Professora Assistente no Centro Universitário SENAI CIMATEC e Analista de Qualidade na ITS Brasil.

Ficha Catalográfica

Leal, Cristiane

Simulação e intensificação do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de soja via catálise homogênea e heterogênea / Cristiane Leal; orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira; coorientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. – 2021.

140 f.: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2021.

Inclui bibliografia

Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2.
Simulação. 3. Biodiesel. 4. Catalisadores. 5. Heterogêneo.
Homogêneo. I. Siqueira, Rogério Navarro Correia de. II.
Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini. III. Pontifícia
Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de
Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao meu orientador Professor Rogério Navarro pelo estímulo, paciência e parceria para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao professor Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, pelas importantes contribuições e palavras de apoio.

À minha amiga Ana por todo apoio, paciência e compreensão.

Ao Rapha, por todo cuidado, preocupação e incentivo, para que, em meio a pandemia, eu tivesse forças para me reinventar e acreditar que tudo era possível.

Aos alunos de iniciação Yan e Filipe que me auxiliaram neste momento.

Aos meus colegas da PUC-Rio.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

A todos os professores e funcionários do Departamento pelos ensinamentos e pela ajuda.

A todos os amigos e familiares que de uma forma ou de outra me estimularam ou me ajudaram.

Resumo

Leal, Cristiane; Siqueira, Rogério Navarro Correia. **Simulação e intensificação do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de soja via catálise homogênea e heterogênea.** Rio de Janeiro, 2021, 140p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O biodiesel é um biocombustível produzido tipicamente a partir da transesterificação e/ou esterificação, de óleos vegetais (ex. soja e dendê) que é constituído por diferentes tipos de ácidos graxos como, por exemplo, ácido oleico, linoleico, linolênico em composições distintas. Todavia, entre os artigos encontrados na literatura que abordam simulações e intensificação de processos industriais na produção do biodiesel, a composição química do óleo é simplificada, reduzindo-se ao triglicerídeo de maior concentração. A fim de analisar a intensificação do processo de obtenção de biodiesel, a partir do óleo de soja, utilizando destilação reativa, inicialmente, foi realizado a comparação das propriedades do biodiesel, como densidade, viscosidade e composição, produzido via catálise homogênea e heterogênea, considerando-se a composição química total do óleo de soja e considerando apenas o triglicerídeo majoritário, composto por uma molécula de ácido oleio e duas de ácido linoleico. A análise confirmou que não há alteração significativa nos resultados em substituir a composição do biodiesel por uma fração única de triglicerídeos, devido à proximidade de propriedades físico-químicas. Visto isto, o desenvolvimento da simulação e intensificação do processo foi desenvolvido a partir do componente majoritário no óleo de soja. Considerando o déficit de informações completas relacionando os estudos de composição, destilação reativa, integração energética e avaliação econômica, a tese complementa uma metodologia para simular a produção do biodiesel via catálise homogênea e heterogênea, utilizando a destilação reativa (DR), integração energética e considerando a viabilidade financeira de todos os fluxogramas estudados. Nas simulações desenvolvidas resultaram um melhor aproveitamento da energia presente nos correntes quentes disponíveis, e assim reduzindo-se o investimento em utilidades. Concluiu-se que ao empregar a destilação reativa, para catálise homogênea e heterogênea, há energia a ser economizada, em torno de 30 a 48%, ou seja, há disponibilidade de modificação no processo para que ocorra um melhor aproveitamento e economia de energia. A partir disto, empregou-se a integração energética, utilizando o sistema de reaproveitamento energético, obtendo um melhor cenário para o estudo energético proporcionando uma economia de 70% e 65,8% de energia nos processos homogêneo e heterogêneo, respectivamente. Quanto à viabilidade econômica, considerou-se a capacidade do processo com vida útil de 15 anos e as simulações indicaram rendimentos positivos e sugere-se serem viáveis economicamente. Porém, ao empregar a destilação reativa com intensificação do processo, a redução de gastos energéticos e financeiros com o catalisador heterogêneo se mostrou ser a melhor opção energeticamente e economicamente. Comparando o sistema com gastos, o inicial homogêneo, com o econômico, dito anteriormente, a economia de energia das utilidades foi em torno de 80% e a diferença no valor presente líquido (VPL) de US\$ 744.089,84. O resultado mostrou que o investimento em mais trocadores de calor de correntes de processo somados à redução de equipamentos da via por catalise heterogênea permitiu alcançar uma relação de custo alternativa mais atraente que o processo tradicional via catálise homogênea ainda que o custo do catalisador seja maior no caso heterogêneo.

Palavras-chave

Simulação, biodiesel, catalisadores, heterogêneo, homogêneo, integração energética, intensificação e destilação reativa.

Abstract

Leal, Cristiane; Siqueira, Rogério Navarro Correia (Advisor). **Simulation and intensification of biodiesel production plants through homogeneous and heterogeneous catalysis.** Rio de Janeiro, 2021, 140p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Biodiesel is a biofuel typically produced from transesterification and/or esterification of vegetable oils (eg soy and palm oil) which is made up of different types of fatty acids such as, for example, oleic, linoleic, linolenic acid in different compositions. However, among the articles found in the literature that address simulations and intensification of industrial processes in the production of biodiesel, the chemical composition of the oil is simplified, reducing it to the highest concentration triglyceride. In order to analyze the intensification of the process of obtaining biodiesel from soybean oil, using reactive distillation, initially, a comparison of the properties of biodiesel, such as density, viscosity and composition, produced via homogeneous and heterogeneous catalysis was performed, considering - the total chemical composition of soybean oil and considering only the major triglyceride, composed of one molecule of oleic acid and two of linoleic acid. The analysis confirmed that there is no significant change in the results in replacing the biodiesel composition with a single fraction of triglycerides, due to the proximity of physicochemical properties. In view of this, the development of simulation and process intensification was developed from the major component in soybean oil. Considering the lack of complete information relating composition studies, reactive distillation, energy integration and economic evaluation, the thesis complements a methodology to simulate the production of biodiesel via homogeneous and heterogeneous catalysis, using reactive distillation (DR), energy integration and considering the financial feasibility of all studied flowcharts. The simulations developed resulted in a better use of the energy present in the available hot currents, thus reducing the investment in utilities. It was concluded that when using reactive distillation, for homogeneous and heterogeneous catalysis, there is energy to be saved, around 30 to 48%, that is, there is availability of modification in the process so that there is a better use and energy

saving. From this, energy integration was used, using the energy reuse system, obtaining a better scenario for the energy study, providing savings of 70% and 65.8% of energy in homogeneous and heterogeneous processes, respectively. As for the economic feasibility, it was considered the capacity of the process with a useful life of 15 years and the simulations indicated positive yields and are suggested to be economically viable. However, by employing reactive distillation with process intensification, the reduction of energy and financial costs with the heterogeneous catalyst proved to be the best option energetically and economically. Comparing the system with expenses, the initial homogeneous, with the economic, mentioned above, the energy savings of the utilities was around 80% and the difference in the net present value (NPV) of US\$ 744,089.84. The result showed that the investment in more process current heat exchangers, added to the reduction of equipment in the heterogeneous catalysis path, allowed to reach a more attractive alternative cost ratio than the traditional process via homogeneous catalysis, even though the cost of the catalyst is higher in the heterogeneous case.

Key words

Simulation, biodiesel, catalysts, heterogeneous, homogeneous, energy integration, process optimization.

Sumário

1 INTRODUÇÃO 1
1.1 JUSTIFICATIVA
1.2 . OBJETIVOS
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA5
2.1. DESENVOLVIMENTO DE FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA
2.2. BIODIESEL
2.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL
2.3.1. M ATÉRIAS PRIMAS9
2.3.2. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO
2.3.2.1. Glicerina
2.3.3. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO 12
2.3.4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL SEM CATALISADOR
2.3.5. P RODUÇÃO DE BIODIESEL COM CATALISADOR
2.4. CATALISADORES HOMOGÊNEOS16
2.4.1. CINÉTICA NA TRANSESTERIFICAÇÃO HOMOGÊNEA
2.5. CATALISADORES HETEROGÊNEOS
2.5.1. CINÉTICA NA TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA
2.6 ESTUDOS SOBRE MODELAGEM CINÉTICA
2.7. INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS
2.7.1. DESTILAÇÃO REATIVA
2.7.2. INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA
2.8 ESTUDOS SOBRE SIMULAÇÃO E INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS
2.9. CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
3 METODOLOGIA
3.1. ANÁLISE DE PROCESSO
3.2. SIMULAÇÃO DE PROCESSO
3.3. M ATÉRIA-PRIMA
3.4. BIODIESEL VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA
3.4.1 BIODIESEL VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA - COMPOSIÇÃO TOTAL
3.4.2 BIODIESEL VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA - UM COMPONENTE
3.5. BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA
3.6. INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO 50
3.6.1. DESTILAÇÃO REATIVA
3.6.2. INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA
3.7. VIABILIDADE ECONÔMICA
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SIMULAÇÃO VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA	56
4.1.1. PRODUÇÃO DE BIODIESEL	56
4.1.2. DESTILAÇÃO REATIVA	58
4.1.3. INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA	59
4.1.4. VIABILIDADE ECONÔMICA	72
4.2. SIMULAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA	77
4.2.1. PRODUÇÃO DE BIODIESEL	
4.2.2. DESTILAÇÃO REATIVA	
4.2.3. INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA	
4.2.4. VIABILIDADE ECONÔMICA	
5 CONCLUSÕES	
6 SUCESTÕES	00
0 306631063	
7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ponto de fulgor diesel vs biodiesel	8
Tabela 2 - Especificação do Biodiesel	9
Tabela 3 - Composição de triglicerídeos no óleo de soja	10
Tabela 4 - Apresentação dos ácidos presentes no óleo de soja	11
Tabela 5- Alguns catalisadores homogêneos presentes na literatura.	19
Tabela 6 - Diferentes tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel a partir	de
óleo de soja, metanol e catalisador heterogêneo	22
Tabela 7 – Modelagem cinética aplicada à produção de biodiesel	24
Tabela 8 - Evolução de integração energética na produção de biodiesel	33
Tabela 9 - Composição de triglicerídeos do óleo de soja	41
Tabela 10 - Alimentação utilizada nos múltiplos componentes	42
Tabela 11 - Produtos finais considerando todos os componentes na alimentação	43
Tabela 12 - Alimentação utilizada com um componente	46
Tabela 13 - Produtos finais com um componente	46
Tabela 14 – Alimentação para a produção de biodiesel via catálise heterogênea	48
Tabela 15 - Produtos biodiesel via catálise heterogênea	48
Tabela 16 - Preços das matérias-primas e produtos	54
Tabela 17 - Principais correntes de processo via catálise homogênea	57
Tabela 18 - Comparação de propriedades físico químicas dos biodieseis obtidos de	
diferentes composições de triglicerídeos	58
Tabela 19 - Comparação de propriedades físico químicas dos biodieseis obtidos com e	
sem destilação reativa	59
Tabela 20 - Caracterização energética das correntes dos processos homogêneos	60
Tabela 21 - Caracterização energética das correntes dos processos homogêneos após a	
integração energética	72
Tabela 22 - Investimento dos processos via catálise homogênea	73
Tabela 23 - Receita operacional dos processos via catálise homogênea	73
Tabela 24 - Custo operacional dos processos via catálise homogênea	73
Tabela 25 - Indicadores econômicos para o processo homogêneo	75
Tabela 26 - Principais correntes de processo via catálise heterogênea	77
Tabela 27 - Comparação de propriedades físico químicas do biodiesel via catálise	
heterogênea	78
Tabela 28 - Comparação de propriedades físico químicas do biodiesel via catálise	
heterogênea obtido com e sem destilação reativa	78
Tabela 29 - Caracterização energética das correntes dos processos heterogêneos	79
Tabela 30 - Caracterização energética das correntes dos processos heterogêneos após a	
integração energética	91
Tabela 31 - Investimento dos processos via catálise heterogênea	92
Tabela 32 - Receita operacional dos processos via catálise heterogênea	92
Tabela 33 - Custo operacional dos processos via catálise heterogênea	92
Tabela 34 - Indicadores econômicos para o processo heterogêneo	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos biocombustíveis	6
Figura 2 - Redução da emissão de gases de efeito estufa do biodiesel em relação ao óle	20
diesel	7
Figura 3 - Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel	8
Figura 4 - Sequência das etapas da reação de transesterificação	. 11
Figura 5 - Reação de transesterificação.	. 12
Figura 6 - Reação de esterificação	. 13
Figura 7 - Mecanismo de transesterificação com catalisador homogêneo básico	. 16
Figura 8 - Mecanismo de transesterificação com catalisador homogêneo ácido	. 17
Figura 9 - Etapas de reação reversível consideradas na formação de ésteres metílicos a	
partir de triglicerídeos.	. 20
Figura 10 - Representação da Zona acima do ponto de Pinch/Estrangulamento	. 32
Figura 11 - Fluxograma das etapas implementadas	. 39
Figura 12 - Reação de neutralização do catalisador homogêneo	. 43
Figura 13 - Fluxograma Biodiesel via catálise homogênea (HN)	. 44
Figura 14 - Fluxograma de produção do biodiesel via catálise heterogênea (HeN)	. 49
Figura 15 - Fluxograma com destilação reativa via catálise homogênea (HDR)	. 51
Figura 16 - Fluxograma com destilação reativa via catálise heterogênea (HeDR)	. 52
Figura 17 - Diagrama de redes de trocadores de calor homogênea sem destilação reativ	/a e
sem trocador	. 61
Figura 18 - Curva composta do processo homogêneo sem destilação reativa e sem	
trocador	. 62
Figura 19 - Diagrama de redes de trocadores de calor homogênea com destilação reativ	va e
sem trocador	. 63
Figura 20 - Curva composta do processo homogêneo com destilação reativa e sem	
trocador	. 64
Figura 21 - Fluxograma do processo homogêneo sem DR com integração energética	. 66
Figura 22 - Fluxograma do processo homogêneo com DR com integração energética	. 67
Figura 23 - Diagrama de redes de trocadores de calor homogênea sem destilação reativ	/a e
com trocador.	. 68
Figura 24 - Curva composta do processo homogêneo sem destilação reativa e com	~ ~
trocador.	. 69
Figura 25 - Diagrama de redes de trocadores de calor homogenea com destilação reativ	va e
com trocador.	. 70
Figura 26 - Curva composta do processo nomogeneo com destilação reativa e com	71
Eigene 27. Eluna de saine stualizada compulada processos homa cânces	. / 1
Figura 27 - Fluxo de caixa atualizado acumulado processos nomogeneos	. 74
Figura 28 - Sensibilidade do VLP no preço do biodiesel via catalise nomogenea	. 76
Figura 29 - Sensibilidade do TIR no preço do biodiesel via catalise nomogenea	. /6
Figura 50 - Diagrama de redes de trocadores de calor neterogenea sem destilação reativ	va
E sem nucanon.	. 00
trocador	Q1
Figura 32 - Diagrama de redes de trocadores de calor heterogânea com destilação reati	. 01 V2
e sem trocador	va 87
Figura 33 - Curva composta do processo heterogêneo com destilação reativa e sem	. 52
trocador.	. 83

Figura 34 - Fluxograma do processo heterogêneo sem DR com integração energética 8	35
Figura 35 - Fluxograma do processo heterogêneo com DR com integração energética 8	36
Figura 36 - Diagrama de redes de trocadores de calor heterogênea sem destilação reativa	
e com trocador	37
Figura 37 - Curva composta do processo heterogênea sem destilação reativa e com	
trocador	38
Figura 38 - Diagrama de redes de trocadores de calor heterogênea com destilação reativa	L
e com trocador	39
Figura 39 - Curva composta do processo heterogênea com destilação reativa e com	
trocador	90
Figura 40 - Fluxo de caixa atualizado acumulado processos heterogêneos	93
Figura 41 - Sensibilidade do VLP no preço do biodiesel via catálise heterogênea9	95
Figura 42 - Sensibilidade do TIR no preço do biodiesel via catálise heterogênea)5

LISTA DE APÊNDICE

Apêndice 1 - Especificação do Biodiesel de acordo com a Norma ANP 109	9
Apêndice 2 - Composição completa de triglicerídeos no óleo de soja 112	2
Apêndice 3 - Dados experimentais para produção do biodiesel utilizando	
catalisador heterogêneo11	3
Apêndice 4 - Métodos de cálculo da estimativa da viscosidade cinemática	
	5
Apêndice 5 - Caracterização dos dados operacionais dos processos 110	6

1 Introdução

Nos dias de hoje, a principal produção de diesel ocorre a partir de combustíveis fósseis obtidos por destilação do petróleo. Porém, a produção a partir do petróleo bruto está relacionada diretamente à poluição, devido à liberação de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa, como compostos de enxofre e monóxido de carbono. Diante disto, alternativas vêm sendo estudadas a fim de encontrar meios que substituam, ou agreguem valor sustentável a este produto. Com isso, a necessidade de fontes sustentáveis para este produto, como o biodiesel.

As pesquisas para o desenvolvimento de fontes diferentes de energia renovável, sustentável e de baixo custo e com menores emissões de contaminantes e gases de efeito estufa estão em constante progresso. Dentre as alternativas está o biodiesel, uma fonte de energia menos agressiva ao meio ambiente, por estar relacionado a um processo que emite menos poluentes, além de ter uma capacidade de renovação e biodegradabilidade (APARECIDA et al., 2012). Os produtos e intermediários que produzem o biodiesel, como óleos vegetais, soja, dendê e algodão, são produzidos com uma diminuição de emissão dos gases, devida sua queima limpa e não tão poluente (BIODIESELBR, 2019).

As principais etapas para a produção do biodiesel são as reações de transesterificação e esterificação. Por serem processos lentos, há a necessidade da utilização de catalisadores, fazendo com que conversões mais elevadas sejam alcançadas, para um mesmo tempo de reação. Existem dois principais tipos de catalisadores: homogêneo e heterogêneo. O catalisador homogêneo básico, ou ácido, como o hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico, respectivamente, obtém uma conversão alta e reação rápida na produção de biodiesel, porém pelo processo homogêneo conter uma única fase, existe a dificuldade de recuperação do catalisador. Desta forma, torna-se necessária uma etapa de neutralização e remoção do mesmo, tornando-se a principal desvantagem, além de efluente aquoso contaminado após ser utilizado para neutralizar o catalisador, havendo assim a necessidade de mais etapas para purificar o biodiesel e assim, mais gasto de energia e reagentes.

Portanto, para catálise homogênea são necessários processos adicionais para separar o biodiesel do catalisador, como a neutralização do catalisador, aumentando

a busca por sistemas que reduzam etapas. Considerando que catalisadores heterogêneos são promissores, devido à sua facilidade de recuperação após a reação, os catalisadores a base de óxido metálicos são muito utilizados em especial em processos contendo hidrocarbonetos que fazem parte da composição do biodiesel. Com um catalisador multifuncional, ou seja, um catalisador que seja capaz de realizar reações químicas em sequência viabiliza a produção econômica de biodiesel a partir do óleo de soja. Uma alternativa via fonte renovável de sintetizar o material desejado e evitar sua possível escassez.

A procura por processos mais econômicos e rentáveis para produção de biodiesel impulsiona novas pesquisas para o aprimoramento do seu processo. Esse aprimoramento poder ser realizado a partir da intensificação de processos, ou seja, formatos para gerar melhorias do processo, como a substituição de tipos de catalisadores, podendo ocasionar na maximização de rendimentos, redução de tempo de processo, reduzir o número e a capacidade de equipamentos na planta produtiva. Além da troca do catalisador, a modificação no processo produtivo também pode ser realizada, como a introdução da destilação reativa, onde há a junção de dois fenômenos físicos, isso é, a reação química e a separação por diferença de volatilidade, fazendo assim também, uma redução de volume ocupado da planta. Ambos os procedimentos podem gerar economias de espaço, custo e energia. Outra iniciativa que vem sendo estudada, é a integração energética realizada através do método *Pinch*,

Sendo assim, é importante ressaltar, que independente do projeto a ser realizado, uma avaliação econômica associada às modificações, ou não, do processo, devem ser levadas em consideração, principalmente quando se trata de custos operacionais e custos de investimento.

1.1. Justificativa

Os estudos presentes na literatura a respeito do tema simulação e intensificação de processos, em particular, do processo de produção do biodiesel a partir de catalisadores, não consideram a priori, nas simulações, a composição química total do óleo e poucos estudos relacionam-se se os produtos descritos na simulação se enquadram dentro dos padrões da Agência Nacional de Petróleo (ANP) e condizentes com dados experimentais. Diante do exposto, a presente tese

apresentou como objetivo o desenvolvimento a partir da simulação e intensificação de processos analisar a integração energética, viabilidade econômica da produção do biodiesel.

1.2. Objetivos

Realizar um estudo de simulação e intensificação do processo de produção do biodiesel integrando a implementação da destilação reativa. A presente proposta contempla os seguintes objetivos específicos:

 Desenvolver o fluxograma do processo de produção do biodiesel para catálise homogênea considerando na simulação a composição química completa do óleo de soja.

• Desenvolver o fluxograma do processo de produção do biodiesel via catálise homogênea considerando apenas o componente majoritário do óleo de soja.

•Avaliar os fluxos de produto através das propriedadese se estas se enquadram dentro dos padrões da ANP.

•Comparar e analisar a consideração da presença de todos os componentes com um fluxograma com o componente majoritário, através das propriedades, como viscosidade, densidade, composição e dentre outras do biodiesel produzido;

•Com o processo otimizado, desenvolver o fluxograma do processo de produção do biodiesel via catálise heterogênea,

• Simular os processos e analisar os consumos energéticos associados;

•Simular processos rearranjando o processo utilizando a destilação reativa, gerando a análise energética e avaliar economicamente;

•Identificar as melhorias a partir da integração energética dos quatro processos implementados, isso é, via rota homogêneo e heterogêneo, com e sem destilação reativa, e gerar os processos melhores;

•Gerar estimativa de custos e análise econômica antes e depois da intensificação do processo nos quatro casos estudados;

• Comparar os resultados, entre os processos e os já encontrados na literatura.

Sendo assim, a tese incorpora capítulos relacionados à simulação e intensificação da produção de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol via catálise homogênea e heterogênea, a fim de comparar ambos os processos. Este capítulo, sendo considerado o primeiro, trata de uma breve introdução do assunto

que será abordado na tese, seguido do Capítulo 2, onde se estrutura uma revisão bibliográfica com informação sobre biocombustíveis em geral, produção de biodiesel, tipos de matérias primas, das rotas via catalise homogênea, heterogênea e sem catalisador, tipos de catalisadores que podem ser usados, possíveis procedimentos para produção, etapas de intensificação de processos para o processo de produção do biodiesel e trabalhos já encontrados na literatura relacionados a simulação, as cinéticas encontradas, para realizar o processo de simulação, e intensificação de processos na produção de biodiesel. No Capítulo 3 aborda-se os métodos e modelos utilizados para desenvolver a simulação, intensificação e avaliação econômica do processo produtivo do biodiesel. Consequentemente, os resultados e discussões, são apresentados no Capítulo 4. Já no Capítulo 5 apresentam-se as conclusões deste trabalho abrangendo todo o estudo e as análises realizadas ao longo do desenvolvimento da tese. E, para finalizar, sugestões a serem realizadas por trabalhos futuros no Capítulo 6 e as referências bibliográficas utilizadas nesta tese estão indicadas no último capítulo, o Capítulo 7.

2 Revisão bibliográfica

Nesta revisão bibliográfica são apresentados conceitos gerais sobre matéria prima, biodiesel, processo produtivo do biocombustível, catalisadores, simulação e intensificação de processos.

2.1. Desenvolvimento de fontes renováveis de energia

Em 2017, o Brasil se tornou um dos países a fazer parte da Agência Internacional de Energia (AIE), a qual promove desenvolvimentos relacionados ao bem-estar socioeconômico de populações em diversos países. Em geral, os produtos renováveis, de forma geral, de acordo com a AIE, são: hidro (grande, médio e pequeno), geotérmico, solar fotovoltaico, solar térmico, maré, onda, oceano, eólica, biocombustíveis sólidos, biogases, biocombustíveis líquidos e resíduos urbanos renováveis.

Biocombustíveis são classificados como primários e secundários. Os primários são usados em uma forma não processada, principalmente para aquecer, produzir eletricidade e para cozinhar, tais como lenha, lascas de madeira. Os secundários são produzidos pelo processamento de biomassa, como biodiesel, etanol, dimetil éter, etc., podendo ser utilizado em veículos e em processos industriais. O secundário é subdividido em primeira, segunda e terceira gerações, com base nas matérias-primas e na tecnologia utilizada para a sua produção, como ilustrado na Figura 1 (NIGAM & SINGH, 2011).



Figura 1 - Classificação dos biocombustíveis.

Fonte: Adaptado de NIGAM E SINGH, 2011.

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, a ANP, a definição de biocombustíveis pode ser descrita da seguinte forma:

> "Biodiesel é o biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil"

De acordo com Oliveira (2015), os biocombustíveis vem sendo, mundialmente, a alternativa favorável à substituição dos combustíveis fósseis, como, por exemplo, a produção de etanol de milho, nos Estados Unidos, da beterraba, na Inglaterra, dentre outros. E assim como o etanol, a produção de biodiesel vem crescendo e desenvolvendo vasta pesquisa mundial, como divulgado pelas Nações Unidas em 2019, informando que o investimento em fontes renováveis superou um total de 288 bilhões de dólares e ultrapassa os combustíveis fósseis (NEWS, 2019). Uma das principais relações de vantagem e desvantagens da substituição do diesel pelo biodiesel é a emissão de poluentes na atmosfera. De acordo com Bueno (2019) e Barnwal & Sharma (2005), há informações de redução da geração de poluentes do efeito estufa quando usado o Biodiesel em comparação ao Diesel como apresentado na Figura 2. O biodiesel é considerado neutro em carbono, um termo utilizado quando todo o dióxido de carbono liberado durante o consumo por automóveis ou para geração de energia é sequestrado da atmosfera pelo consumo de plantas durante o crescimento e quando estas são oleaginosas, elas podem ter os seus óleos utilizados para a produção de mais biodiesel. A eliminação de óxido de enxofre, o principal poluente, indica que o escapamento do motor, quando utilizado biodiesel, não há SO₂, e quantidades decrescentes dos demais poluentes, se tornando a maior vantagem para substituir o diesel por biodiesel (BARNWAL & SHARMA, 2005).



Figura 2 - Redução da emissão de gases de efeito estufa do biodiesel em relação ao óleo diesel. Fonte: Adaptado de (BARNWAL & SHARMA, 2005).

2.2. Biodiesel

Com o crescente desenvolvimento global acerca da sustentabilidade, visando a diminuição da emissão de poluentes na atmosfera, as principais fontes fósseis de energia atuais necessitam ser substituídas. Uma alternativa que está sendo muito explorada é o biodiesel, obtida a partir de fontes renováveis e com baixas taxas de emissão de CO₂, SO₂ e hidrocarbonetos. O uso do biodiesel em substituição ao diesel fóssil, atinge 98% de redução de enxofre, 30% de aromáticos e 50% de material particulado e, no mínimo, 78% de gases do efeito estufa (SECCO et al., 2017).

O biodiesel é um biocombustível que pode substituir o diesel e agredir menos o meio ambiente, ser biodegradável, possuir teor de enxofre nulo, maior lubricidade, onde, analisando através de ensaio mecânico, tem um maior poder de lubrificação, e maior ponto de fulgor, diminuindo os riscos de o combustível inflamar nas condições de transporte, manuseamento e armazenamento, como apresentado na Tabela 1 (FARIAS et al., 2010), onde os resultados são relacionados diesel, biodiesel de óleo de soja e o B20, que são 20% de éster etílico de soja ao diesel convencional.

Combustíveis	Ponto de Fulgor (°C	
Diesel Convencional	36	
Biodiesel de Soja	72	
B20 de Soja	39	

Tabela 1 - Ponto de fulgor diesel vs biodiesel

O biodiesel é uma mistura de monoalquil ésteres que podem ser obtidos a partir da reação de transesterificação da molécula de triglicerídeo (TG), apresentado na Figura 3, presente nos óleos vegetais ou em gorduras animais, com um álcool. Normalmente utiliza-se o álcool metílico por possuir propriedades físico-químicas adequadas, como a facilidade em separar dos ésteres, diferente do etanol que pode causar uma emulsão nesta mistura, podendo dificultar a separação, baixo preço, condições reacionais suaves e alta reatividade, porém em contrapartida, também é mais perigoso ao ser humano e contém maiores riscos em comparação com o álcool etílico (THOAI et al., 2019).



Figura 3 - Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel Fonte: Adaptado de (ALVARENGA & SOARES, 2010).

Fonte: Adaptado de (FARIAS et al., 2010)

A ANP dispõe de requisitos do biodiesel produzido e comercializado no Brasil, independente de qual óleo seja utilizado, de modo que sua composição seja avaliada de acordo com as características na Tabela 2 (ANP, 2014). As propriedades físico-químicas mais consideradas em estudos científicos estão descritas e a especificação completa encontra-se no Apêndice 1.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Massa específica a 20º C	kg/m³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Fonte: (ANP, 2014)		

Tabela 2 - Especificação do Biodiesel

2.3. Produção de Biodiesel

Os principais fatores que afetam o processo de produção do biodiesel nas reações de transesterificação e/ou esterificação, são a taxa de produção, os tipos de matéria-prima, de solvente e de catalisador. Outros fatores que podem ser variados, a fim de analisar os efeitos, são: tempo de reação, velocidade de rotação do agitador, dependendo do tipo de reator, temperatura, concentração de catalisador e a razão molar de óleo / álcool (ZAHAN & KANO, 2019).

2.3.1. Matérias primas

Em 2015, 69% da produção global de biodiesel foi obtida a partir dos principais óleos vegetais comestíveis, como óleo de soja, colza e palma (GOH et al., 2019). Como o custo da produção de biodiesel é em grande parte (cerca de 75 a 80%) determinado pelo custo da matéria-prima, as mais baratas são de interesse. Essas matérias-primas de baixo custo incluem óleos de cozinha, graxas e gorduras animais. Uma característica comum da maioria dos óleos vegetais é que a maior parte de seu perfil de ácidos graxos é composta pelos ácidos Linoleico, Oleico,

Palmítico, Linolênico e Estereárico (KNOTHE & RAZON, 2017). Diferente nos óleos não comestíveis e gorduras no qual apresentam alto teor de ácidos graxos livres, contaminantes e água, levando à formação de sabão indesejáveis para a produção de biodiesel, a depender da rota de produção, e à extensa separação necessitando melhoria de qualidade previamente para produção de biodiesel (ZAHAN & KANO, 2019).

A composição empregada, inicialmente, para o óleo de soja, condiz com as composições de triglicerídeo presente no óleo previsto por Firestone (2013). De acordo com o autor, vinte e seis diferentes triglicerídeos compõem o óleo de soja, com diferentes proporções, e consideram quantidades dos tipos de triglicerídeos a partir de junção de moléculas individuais de ácidos graxos. Sendo estes triglicerídeos proporções mássicas de misturas de ácidos, palmítico (P), esteárico (E), oléico (O), linoleico (LI), linolênico (Ln), ariquídico (A), beênico (Be), como apresentado os majoritários na Tabela 3 e a composição completa no Apêndice 2.

Matéria prima	Óleo de soja
Glicerídeos	Fração mássica
PLIO	7,90
OOLI	9,05
OLILI	20,95
LILILI	19,10
LnLILI	8,00

Tabela 3 - Composição de triglicerídeos no óleo de soja

Fonte: (FIRESTONE, 2013)

As diferentes combinações apresentadas de triglicerídeos são compostas por códigos relacionados a cada ácido uma letra, o que não implica uma determinada ordem fixa de posicionamento. Logo, um triglicerídeo POS, pode ser uma mistura OPS, SOP e SPO, por exemplo. As posições dos isômeros não são consideradas na proporção do óleo. Cada código de letra individual, com seus nomes e composição de ligações carbônicas: ligações duplas, constituída nos ácidos graxos utilizados no triglicerídeo estão na Tabela 4 (FIRESTONE, 2013).

Nome	Abreviatura	Estrutura
Palmítico	Р	16:0
Esteárico	S	18:0
Oléico	0	18:1
Linoleico	LI	18:2
Linolênico	Ln	18:3
Araquídico	А	20:0
Beênico	В	22:0

Tabela 4 - Apresentação dos ácidos presentes no óleo de soja.

Fonte: (FIRESTONE, 2013)

2.3.2. Reação de transesterificação

Um éster pode ser sintetizado por diversas reações, sendo as mais importantes a esterificação e a transesterificação. A transesterificação, também chamada de alcoólise, é uma reação química de um óleo ou gordura com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres e glicerol. Envolve uma sequência de três reações reversíveis consecutivas, Figura 4, em que os triglicerídeos (TGs) são convertidos em diglicerídeos (DGs) e, em seguida, os DGs são convertidos em monoglicerídeos (MGs), seguidos pela conversão de MGs em glicerol e metil ésteres (ABDULLAH et al., 2017).



Figura 4 - Sequência das etapas da reação de transesterificação Fonte: Adaptado de (ABDULLAH et al., 2017)

Em cada passo é produzido um éster e, assim, três moléculas de éster são produzidas a partir de uma molécula de TG. Também produz glicerol como subproduto que possui algum valor comercial, como apresentado na Figura 5 (ABDULLAH et al., 2017). Em termos químicos, o biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos. Para a sociedade, a principal utilidade do biodiesel é o seu uso como combustível (GARCIA, 2006).



Figura 5 - Reação de transesterificação.

Fonte: Adaptado de ALVARENGA & SOARES, 2010

2.3.2.1. Glicerina

Na reação de transesterificação, o produto secundário é a glicerina, que se encontra geralmente mistura com a impurezas constituindo cerca de 10% da massa inicial de óleo. Com o crescimento mundial da produção de biodiesel, ocorre uma produção excessiva de glicerol, reduzindo substancialmente o custo deste e tornando o processo antieconômico quando a glicerina não é pura (TAN & ANG, 2019).

O glicerol produzido é bruto, contendo impurezas como o álcool da reação de transesterificação, mono, di e triglicerídeos, água e sais, provenientes do catalisador e da reação de saponificação. Em diversos processos, o excesso do álcool utilizado pode ser removido a fim de reduzir a contaminação deste no subproduto (glicerina). Uma vez obtido o glicerol com poucas impurezas, ele pode servir como material de partida para produtos químicos funcionais, como éteres, acetais, ésteres, carbonatos e produtos de oxidação. É possível também transformá-lo em metanol para ser utilizado como reagente na reação de transesterificação. Outros usos possíveis do glicerol são alimentos para animais, solvente de alto ponto de ebulição, bio-óleo, pigmentos, poliésteres e bio-surfactantes (MANAF et al., 2019).

2.3.3. Reação de esterificação

Em 1895, foi constatado por Fischer e Speier que era possível obter ésteres através do aquecimento de um ácido carboxílico e um álcool na presença de um

catalisador ácido, essa reação ficou conhecida como esterificação de Fischer, como visto na Figura 6 (CALVALCANTE et al., 2015).



Figura 6 - Reação de esterificação. Fonte: Adaptado de ATHAR & ZAIDI, 2020.

A esterificação de Fischer é uma reação de substituição nucleofílica do grupamento acila que é catalisada por um ácido mineral. O ácido mineral torna o ácido carboxílico mais reativo ao ataque nucleofílico do álcool ao protonar o átomo de oxigênio do grupo carbonila e originando um intermediário tetraédrico. Em seguida, ocorre a transferência de um próton de um oxigênio a outro, gerando um segundo intermediário tetraédrico, tornando o grupo OH um bom grupo de saída. Por fim, o catalisador ácido é regenerado pela perda do próton (CALVALCANTE et al., 2015).

A reação de esterificação é reversível e ocorre com os ácidos graxos livres do óleo, como produto, obtêm-se ésteres específicos e água. Diferente da transesterificação, que pode ocorrer em meio ácido ou alcalino, a esterificação ocorre apenas em meio ácido. Esses ácidos são os mesmos utilizados na reação de transesterificação via catálise ácida (BUENO, 2019).

2.3.4. Produção de biodiesel sem catalisador

De acordo com o BiodieselBR (2019), uma das formas de produção de biodiesel sem utilização de catalisador, é pela rota supercrítica. O que caracteriza um processo de produção de biodiesel ser considerado supercrítico é quando a temperatura e pressão do sistema estão acima do ponto crítico do álcool. A temperatura e a pressão críticas são definidas como a temperatura mais alta em que um gás pode ser convertido em líquido, quando se tem o aumento da pressão, e a pressão é a mais elevada em que um líquido pode ser convertido em gás, quando há o aumento da temperatura. Utilizando estas condições supercríticas, as reações que podem ocorrer sem o auxílio de catalisadores são as reações de transesterificação e de esterificação (MARULANDA, 2012).

Nan e colaboradores (2015) realizaram o aumento da produção contínua de biodiesel através da transesterificação não catalítica de óleo de microalgas com álcoois supercríticos (metanol e etanol). As condições ideais para os rendimentos dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) e ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAGs) foram 320 °C, 152 bar, razão molar 19:1, 31 min, 7,5% em massa e 340 °C, 170 bar, razão molar 33:1, 35 min, 7,5% em massa, e os rendimentos correspondentes de EMAGs e EEAGs foram 90,8% e 87,8%, respectivamente. Além disso, este trabalho também demonstrou o efeito positivo da água nos rendimentos de EMAGs e EEAGs (NAN et al., 2015).

Porém, se for considerar um processo supercrítico em escala industrial, para a produção de biodiesel, tem que haver a conscientização de que é um processo que demanda alto consumo energético e custo mais alto. Esses altos gastos englobam construção de equipamentos, manutenção, operação e segurança desenvolvidos em condições extremas de processo, devido ao estado supercrítico levar em conta temperaturas e pressões elevadas (BIODIESELBR, 2019).

2.3.5. Produção de biodiesel com catalisador

O catalisador utilizado na produção do biodiesel pode ser homogêneo ou heterogêneo, sendo eles ácido ou básico, e enzimático. Aqueles que mantêm o mesmo estado físico (líquido) que os reagentes são chamados de catalisadores homogêneos e, por outro lado, aqueles que permanecem em estados físicos diferentes (sólidos ou líquidos imiscíveis) são os catalisadores heterogêneos. A escolha do catalisador a ser utilizado depende principalmente da quantidade de ácidos graxos livres e do teor de água no óleo de matéria-prima (THOAI et al., 2019).

O catalisador homogêneo é o mais utilizado industrialmente para a produção de biodiesel, sendo os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio os catalisadores básicos e os ácidos clorídrico, sulfúrico e sulfônico os catalisadores ácidos (COSTA, 2011).

Porém, existem algumas desvantagens nessa utilização, como a complexidade nas etapas de separação e purificação e a fácil ocorrência de saponificação, especialmente para óleos que compreendem altas taxas de ácidos graxos livres, que são ácidos monocarboxílicos, com a água, na presença do

catalisador alcalino geram sais de ácidos graxos, reduzindo assim o rendimento da reação (THOAI et al., 2019).

Consequentemente, catalisadores heterogêneos, como óxidos metálicos, óxidos mistos, metais alcalinos suportados, zeólitos, hidrotalcitas, etc., têm sido estudados para substituir bases homogêneas devido à sua menor corrosão, fácil separação e redução da poluição ambiental, pois não há resíduo de separação do catalisador, como o produto de neutralização do catalisador homogêneo (SHAN et al., 2018).

No campo da catálise heterogênea, diferentes catalisadores já foram utilizados e outros em processos de teste a fim de aprimorar o rendimento de monoalquil ésteres na reação. Os catalisadores de óxido de metal misto consistem em sítios ácidos de Lewis (ânion) e Brønsted (cátions), fornecendo sítios catalíticos necessários para o processo de transesterificação (Mansir, Taufiq-Yap, Rashid, & Lokman, 2017). Viana & Sousa (2012) comprovam que os catalisadores à base de CaO têm potencial como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. O CaO mostra uma alta resistência básica e causa um baixo impacto ambiental devido à sua baixa solubilidade em metanol e em fontes naturais ou de resíduos baratos, dos quais pode ser obtido. No entanto, a reutilização para aplicação do catalisador em ciclos sucessivos ainda é estudado para analisar quantas vezes o material pode ser reaproveitado mantendo a seletividade e rendimento para o produto desejado (MARINKOVIĆ et al., 2016).

A produção de biodiesel usando matéria-prima comestível pode ser vista como não sustentável, pois apresenta competição entre alimentos e combustíveis, o que poderá resultar em aumento do preço dos alimentos. Matérias-primas não comestíveis, como óleo de pinhão manso, óleo de microalgas e óleo de cozinha são consideradas promissoras e sustentáveis para a produção de biodiesel. No entanto, essas matérias-primas são consideradas de baixa qualidade, pois contêm grande quantidade de ácidos graxos livres (AGL) (> 1% em peso) e outras impurezas, como a água, no caso de resíduos de óleo de cozinha, que forma sabão em catalisadores sólidos básicos e homogêneos. Nesse caso, essas matérias-primas são mais apropriadas para produzir biodiesel em catalisadores sólidos ácidos que têm capacidade para sofrer a esterificação de ácidos graxos livres e a transesterificação

de triglicerídeos em biodiesel simultaneamente; portanto, os catalisadores sólidos ácidos são relevantes industrialmente para a produção de biodiesel se forem adequadamente explorados (MANSIR et al., 2017).

2.4. Catalisadores Homogêneos

O catalisador homogêneo é, de acordo com Trejo-Zárraga et al. (2018), definido como o catalisador presente na mesma fase dos reagentes e esse tipo de catalisador pode existir na forma básica ou na forma ácida. Na literatura existe uma grande diversidade de catalisadores e ULLAH et al. (2016) consideram como os maiores exemplos de catalisadores básicos: hidróxidos, alcóxidos e carbonatos, como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de bário e carbonato de potássio. De acordo com TREJO-ZÁRRAGA et al. (2018), o mecanismo de reação do catalisador homogêneo, quando básico, é considerado uma reação que se desenvolve muito rápido, como apresentado na Figura 7.



Figura 7 - Mecanismo de transesterificação com catalisador homogêneo básico. Fonte: Adaptado de (COSTA, 2011)

Na primeira etapa é formado um alcóxido, que é um nucleófilo forte que ataca o carbono eletrolítico em um grupo carbonila do triglicerídeo que transforma o carbonil em um intermediário tetraédrico. Em seguida, o carbono tetraédrico é separado do intermediário para formar um alquil éster e, com a desprotonação do catalisador, regenera o álcali, enquanto o próton é ligado a um ânion diglicerídeo. O catalisador então pode reagir com outra molécula de álcool e o mecanismo é repetido até que o catalisador reaja novamente com uma molécula de álcool para produzir glicerol e ésteres alquílicos.

De acordo com Ullah et al. (2016) apud Trejo-Zárraga et al. (2018), a teoria de Brønsted e Lowry diz que um ácido é uma molécula ou íon que é capaz de perder, ou "doar", um próton, enquanto em relação a Lewis, uma substância ácida é um que pode empregar um par de elétrons isolados de outra molécula para completar o grupo estável de um de seus próprios átomos. Dessa forma, os catalisadores ácidos são mais adequados para a produção de biodiesel a partir de óleo vegetal residual devido ao fato deste tipo de óleo conter um grande número de ácidos graxos livres. Assim, quando considera um catalisador homogêneo ácido estamos falando de uma reação que demanda longos períodos de síntese, porém, com um rendimento muito alto e necessidade de uma razão de óleo e álcool otimizada, pois a reação pode ter recuperação de glicerol e levar à redução de rendimentos. Nas reações de transesterificação realizadas com catalisadores ácidos homogêneos existem dois reagentes, o álcool e um ácido livre (FFA), que reagem para formar um éster como produto da reação, como demostrado na Figura 8. Portanto, os catalisadores ácidos foram preferidos nos casos em que o teor de FFA do óleo vegetal é superior a 1% em peso (TREJO-ZÁRRAGA et al., 2018).



Figura 8 - Mecanismo de transesterificação com catalisador homogêneo ácido. Fonte: Adaptado de (Costa, 2011)

A etapa inicial ativa a carbonila para que o ataque nucleofílico do álcool ocorra na etapa 2. Então, o ataque ocorre a troca de prótons dentro da mesma molécula, fazendo com que seja possível ocorrer a eliminação do diglicerídeo na etapa 4. Por fim, na última etapa é feita a desprotonação para a formação do éster formado (COSTA, 2011).

Quando se utiliza um catalisador, é importante salientar que o rendimento da reação depende de outros fatores além da composição química do catalisador. Como, por exemplo: limitações da transferência de massa, dependendo do reator, concentração do catalisador, velocidade de agitação do reator, presença de solvente e/ou cossolvente, e os efeitos da temperatura, tempo e razão de óleo/álcool (TREJO-ZÁRRAGA et al., 2018).

Exemplos recentes encontrados na literatura, de experimentos utilizando catalisadores homogêneos, utilizando o óleo de soja, são dispostos na Tabela 5.

Joshi et al (2010) analisaram as propriedades do biodiesel produzido a partir do óleo de soja com dois tipos de álcool, metanol e etanol, utilizando o KOH como catalisador homogêneo. Nos ensaios, comprovaram que ambos os álcoois tiveram conversões variando de 94,6% e 97,9%, a depender da razão molar relacionando os álcoois metanol:etanol.

Tran, Chang & Lee (2017) realizaram uma pesquisa sobre as alternativas que foram encontradas no processo de produção de biodiesel via homogêneo, heterogêneo, supercrítico e enzimático. Dentre os trabalhos, a utilização dos hidróxidos de sódio e potássio apresentam resultados com pureza do biodiesel acima de 90%, sendo a característica principal analisada em trabalhos experimentais.

Buscando por trabalhos recentes, utilizando catalisadores homogêneos ácidos, a fim de demonstrar seletividade em ácidos e básicos, Athar & Zaidi (2020) apresentam uma revisão com diversos catalisadores, incluindo o ácido sulfúrico e o ácido trifluoracético com conversões acima de 98% em ambos os catalisadores.

Fonte de óleo e catalisador	atalisador Condições de reação (%)		Referência	
Óleo de soja - KOH	Catalisador: 1% m/m óleo Temperatura: 30 °C Razão álcool:óleo – 12:1	97,9	(JOSHI et al., 2010)	
Óleo de Soja - CH3ONa	Catalisador: 3% m/m Óleo Temperatura: 75 °C Razão álcool:óleo - 15:1	>90	(TRAN, CHAN & LEE., 2017)	
Óleo de Soja – H2SO4	Catalisador: 0,5% m/m Temperatura: 100 °C Razão molar álcool:óleo - 9:1	99	(Adaptado de ATHAR & ZAIDI, 2020)	
Óleo de soja refinado - ácido trifluoroacético	Catalisador: 2 %m Temperatura: 120 °C Razão molar álcool:óleo – 20:1	98,4	(Adaptado de ATHAR & ZAIDI, 2020)	

Tabela 5- Alguns catalisadores homogêneos presentes na literatura.

Fonte: própria

2.4.1. Cinética na transesterificação homogênea

Apesar de o processo principal, as etapas das reações envolvidas na cinética do processo de transesterificação dos triglicerídeos, são indicadas na Figura 9, sendo elas três reações consecutivas e reversíveis.

Triglicerídeo + Metanol $\stackrel{k_1}{\underset{k_2}{\rightleftharpoons}}$ Diglicerídeo + Metil éster

Diglicerídeo + Metanol
$$\underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}}$$
 Monoglicerídeo + Metil éster

Monoglicerídeo + Metanol $\underset{k_{6}}{\overset{k_{5}}{\rightleftharpoons}}$ Glicerol + Metil éster

Figura 9 - Etapas de reação reversível consideradas na formação de ésteres metílicos a partir de triglicerídeos.

Fonte: Adaptado de (BOON-ANUWAT et al., 2015).

Devido a etapa controladora do processo, com catalisador homogêneo, ser por reação química, o estudo considera as três reações, já descritas no subitem 2.3.2. Em que na primeira reação, a molécula de triglicerídeo que reage com uma molécula de álcool, para produzir diglicerídeo e um éster metílico de ácido graxo tem uma taxa cinética, k_1 , assim como a reação inversa tem a segunda taxa k_2 . Logo, na segunda reação, o diglicerídeo que reage com o álcool para formar o monoglicerídeo e outra molécula do éster de ácido graxo nomeia sua taxa cinética como k_3 e a inversa k_4 . Na terceira reação, o monoglicerídeo com o álcool, para produzir glicerol e uma terceira molécula de éster de ácido graxo, condizem com a taxa k_5 e a inversa k_6 (ABDULLAH et al., 2017).

2.5. Catalisadores heterogêneos

O uso de catalisadores heterogêneos apresenta várias vantagens em relação ao uso de catalisadores homogêneos, dentre as quais as mais enfatizadas incluem a eliminação da etapa de lavagem do catalisador e, com isso, redução de água residual, catalisador reutilizável e de fácil descarte, alta pureza de glicerol e do produto final, por não ocorrer contaminações de reações cruzadas (TREJO-ZÁRRAGA et al., 2018).

Muitos estudos têm sido feitos sobre a síntese de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel de forma a reduzir os problemas causados por catalisadores homogêneos na produção de biodiesel. Diversos catalisadores heterogêneos (ácidos, básicos e enzimáticos) para a síntese de biodiesel são relatados na literatura. Estes incluem óxidos de metais alcalinos e derivados, óxidos de metais alcalino-terrosos e derivados, resinas de troca iônica e óxidos sulfatados, catalisadores heterogêneos baseados em material residual e catalisadores heterogêneos baseados em enzimas (GUPTA, AGARWAL, & DALAI, 2020).

Um catalisador tem, em sua classificação, a propriedade ácido-base como uma das condições que afeta diretamente a estabilidade da atividade catalítica, ou seja, a reutilização do catalisador, pode ser dita como uma classificação, pois, normalmente, a desativação do catalisador pode ocorrer, principalmente por deposição de carbono. Com isso, estas classificações e caracterizações são consideradas as principais análises para escolha da matéria-prima.

De maneira a agrupar os trabalhos envolvendo produção de biodiesel a partir de óleo de soja, metanol e catalisadores heterogêneos, a Tabela 6 resume os dados experimentais recentes, especificamente para estes sistemas; os demais, encontramse no Apêndice 3.

Óleo	Catalisador	Razão molar (Álcool:óleo)	Quantidade de catalisador (m%/m% de óleo)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Referência
Óleo de soja	ZrO ₂	20:1	5	120	98,6	(Garcia et al., 2008)
Óleo de soja	Metóxido de magnésio	9:1	4,8 e 10	65	-	(Huang, et al., 2009)
	Óxido de titânio sulfatado (L1)				89,60	
Óleo de soja	Óxido de titânio sulfatado (L2)	13:1	10	200	97,60	(OLIVEIRA, 2015)
	Sulfato de ferro (III)	ato de ferro (III)			88,00	
Óleo de soja	Óxido de Nióbio	-	10	75	98,5	(BUENO, 2019)

T 1 1 (DIC	1	. 1. 1		1~	1 1 1 1 1	. 1 /1 1	• • • • •	1 1
I ahola h	- Interentes	tinne de i	catalisadores	utilizados na	nroducao	de hindiesel a i	nartir de alea de sa	na metanol e catalisad	lar hotoragonoa
I abcia o	Dijerenies	$\mu \rho \sigma u c u$	Jululisuuores	mmigados na	prounçuo	$u \in U \cap u \cap u \cap u \cap u$		ηa , menunoi e cununsu	ior nererogeneo
									0
2.5.1. Cinética na transesterificação heterogênea

A cinética da reação de transesterificação de óleos e gorduras por catálise heterogênea não é bem compreendida como é para catálise homogênea, pois é uma reação trifásica líquido-líquido-sólido, óleo-metanol-catalisador. Portanto, sua taxa pode depender de sete mecanismos, como difusão externa do reagente, difusão interna do reagente, adsorção do reagente na superfície do catalisador, reação de superfície, dessorção do produto, difusão interna do produto e difusão externa do produto (ZANJANI, PIRZAMAN, & YAZDANIAN, 2020).

Em teoria, todas as etapas podem condicionar a velocidade da reação, porém, o processo, para ser analisado em todas as etapas de reação, necessita do controle através da reação dos reagentes. As demais características descritas podem determinar a velocidade da reação, porém são de natureza física e, com isso, correspondem ao transporte de massa (ARAUJO, 2015).

Diferente do processo via catálise homogênea, algumas premissas devem ser levadas em consideração quando se trata de cinética com catálise heterogênea. A taxa global da reação é determinada pela etapa mais lenta, a depender da energia de ativação, ocorre a análise de quem comanda a reação. Ou seja, energia maior que 40 kJ/mol ocorre o controle químico, ou difusão no estado sólido, energia menor que 30 kJ/mol o controle é difusional e quando a energia é intermediária, o controle é misto. Devido a taxa de reação química ser mais rápida do que a transferência de massa na superfície interna do catalisador, a etapa que controla o processo é a transferência de massa na superfície. Com isso, a reação que gera a taxa cinética é a global, com as reações diretas e indiretas da reação de transesterificação, conforme a Figura 5, no subitem 2.2.2. Como as concentrações de di e monoglicerídeos estão em níveis baixos, são desprezados (HUANG et al., 2009).

2.6 Estudos sobre modelagem cinética

A maioria das pesquisas sobre diferentes comportamentos com processos via catálise em geral tem sido focada na síntese e aplicação de catalisadores, e apenas alguns lidam com modelagem cinética. Desta forma, a maioria dos trabalhos acerca das transesterificações de óleos vegetais constatou seguir uma lei de taxa de pseudo-primeira ordem, como apresentado na Tabela 7.

Matéria Prima e catalisador	Condições Reacionais	Modelo Cinético	Referência
Óleo de Palma Catalisador: NaOH	Razão molar: 6:1, metanol:óleo Faixa de temperatura: 50-60°C	Segunda ordem	(NARVÁEZ, RINCÓN, & SÁNCHEZ, 2007)
Óleo de soja Catalisador: Mg(OCH ₃) ₂	Razão molar: 9:1, metanol:óleo Faixa de temperatura: 65°C	Pseudo-segunda ordem	(HUANG et al., 2009)
Óleo de girassol Catalisador: CaOZnO	Razão molar 10:1, metanol:óleo Faixa de temperatura: 60-96 °C	Pseudo-primeira ordem	(LUKIĆ et al., 2013)
Óleo de soja Catalisador: Resina básica de troca iônica Amberlyst A26- OH	Razão molar 10:1, metanol:óleo 5% de ácido oleico e sem o ácido. Temperatura: 50 °C	Eley-Rideal (ER)	(LIKOZAR & LEVEC, 2014)

Tabela 7 – Modelagem cinética aplicada à produção de biodiesel.

Óleo de soja Catalisador: NaOH e C ₂ H ₆ MgO ₂	Razão molar 4:1, metanol:óleo Temperatura: 60 °C	Segunda ordem	(JAMAL, RABIE, & BOULANGER, 2015)
Óleo de algodão Catalisador: KOH	Razão molar 6,1:1, metanol:óleo Temperatura: 53,2 °C	Pseudo-primeira ordem	
Óleo de algodão Catalisador: CaO	Razão molar 10,9:1, metanol:óleo Temperatura: 48,3 °C	Pseudo-primeira ordem	(BOON-ANUWAT et al., 2015)
Óleo de cozinha usado Catalisador: Digliceróxido de cálcio (CaDG)	Razão molar 7,46:1, metanol:óleo Temperatura: 62 °C	Pseudo-primeira ordem	(KOUZU et al., 2018)

O trabalho de Narváez et al. (2007) traz um estudo cinético da metanólise do óleo de palma, utilizando NaOH como catalisador homogêneo. Com uma fração molar de 6:1 de metanol:óleo, o trabalho foi conduzido para três diferentes temperaturas e concentrações do catalisador, a fim de analisar conversões do óleo em ésteres metílicos, que variaram de 90 a 100%. Porém, a ordem cinética que melhor se comportou nos resultados obtidos foi de segunda ordem para as três reações de transesterificação, considerando 0,2% p/p de NaOH, temperatura de 50°C, com 8 horas de reação e conversão de 91%.

Huang e colaboradores (2009) analisaram a cinética no processo de transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando como catalisador heterogêneo o metóxido de magnésio (Mg(OCH₃)₂). O experimento foi desenvolvido a uma temperatura de 50 °C, razão molar 9:1 metanol:óleo, 10% p/p de catalisador, por 10 horas; foi considerado uma reação de pseudo-segunda ordem e o resultado, com conversão final de 98%, foi considerado de acordo com os dados experimentais para aplicar em outras temperaturas.

Lukić et al. (2013) estudaram a cinética da metanólise heterogênea do óleo de fritura e do óleo de girassol em diferentes temperaturas, variando de 60 a 96 °C, utilizando CaOZnO como catalisador, com 2% p/p em base do óleo e razão molar 10:1 metanol-óleo. No trabalho em questão foi analisado, usando o método da termogravimetria, que a cinética do processo geral pode ser descrita como uma reação de pseudo-primeira ordem. Para a metanólise do óleo de girassol a 60 e 70 °C, a taxa do processo no início da síntese do biodiesel foi limitada pela transferência de massa de triglicerídeos para a superfície do catalisador e, depois disso, é governada pela taxa de reação química na superfície do catalisador. Em temperaturas mais altas, a influência da resistência à transferência de massa é quase insignificante, o que implica que a taxa de reação química determina a cinética geral da síntese do biodiesel. No caso do óleo vegetal usado, a influência da resistência à transferência de massa não foi observada em temperaturas mais altas ou mais baixas. Então, o modelo cinético que descreve bem todo o processo proposto compreende o regime controlado por transferência de massa de triglicerídeos e reação química.

Entretanto, Likozar & Levec (2014) desenvolveram um modelo geral, baseado na composição de ácidos graxos das espécies para sistema a base de catalisador homogêneo, reconhecendo a mecânica dos fluidos (mistura), fenômenos de transporte (transferência de massa) e cinética da reação (um único conjunto de parâmetros cinéticos). As frações convertidas do biodiesel variaram de 83 a 99,9%, considerando a razão molar de 6:1 metanol-óleo e 0,8% p/p em base mássica do óleo, variando os tipos de óleos, os álcoois e o tipo de catalisador. Com isso, o modelo desenvolvido tem a principal vantagem de reconhecer as composições dos óleos para utilização em processo apropriado das técnicas e métodos de análise de sensibilidade, monitoramento, regulação e intensificação, independentemente das condições do processo e da origem dos recursos, como óleo vegetal, algas ou residual, e até mesmo misturas de óleo.

Já no trabalho desenvolvido por Jamal et al. (2015), foi realizada a metanólise do óleo de soja com a presença e a ausência de ácidos graxos livres, catalisada pela resina básica de troca iônica Amberlyst A26-OH. Essa pesquisa consistiu na modelagem da metanólise na superfície do catalisador heterogêneo usando os modelos cinéticos de reação Eley-Rideal (ER) e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Ambos os modelos envolvem adsorção de metanol na superfície do catalisador, seguida por uma reação ocorrendo com auxílio do catalisador. A principal diferença entre os dois modelos é que, no modelo ER, o metanol ligado à superfície reage com triglicerídeos em solução crua, enquanto no modelo LHHW, a molécula de triglicerídeo primeiro adsorve na superfície do catalisador e, em seguida, os dois reagentes ligados à superfície se combinam para formar produtos. Os experimentos foram realizados com óleo de soja (com e sem a presença de 5% de ácido oleico). Os resultados revelaram que o mecanismo de reação proposto por Eley-Rideal apresentou a melhor descrição das interações na superfície que ocorrem na resina. Com base no ajuste do modelo Eley-Rideal, a constante da taxa de metanólise média (± desvio padrão) (a taxa na qual o metanol foi consumido durante a reação) foi determinada como 7,48 x 10^{-4} (± 4,05 x 10^{-5}) h⁻¹ com ausência de ácido graxo livre e 1,94 (\pm 1,25 x 10⁻¹) h⁻¹ com presença de ácido graxo livre. Esta descoberta destaca que a presença de AGL no óleo permite que os triglicerídeos se aproximem da superfície da resina básica mais rapidamente, resultando em transesterificação e taxas mais altas de metanólise.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1612884/CA

Kouzu M et al (2018) buscaram resolver a séria limitação da transferência de massa sob a condição de reação para a produção contínua de biodiesel através da transesterificação heterogeneamente catalisada, para isso, realizaram a transesterificação do óleo de colza catalisada por CaO em pó operada com reator de tanque agitado continuamente, com fluxo perfeitamente misturado, com razão molar 10:1 metanol:óleo, de temperatura 60 °C, 2% p/p em base mássica do óleo. O teste rastreador contribuiu para entender que como o pó de CaO funcionou como catalisador na transesterificação no fluxo de mistura perfeito. Como resultado, a operação de um reator "continuous stirred-tank reactor" (CSTR) da transesterificação catalisada por CaO pode atingir o estado estacionário. Porém, a ampla distribuição do tempo de permanência resultante do fluxo perfeitamente misturado parecia limitar o rendimento dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME – Fatty Acid Methyl Esters) a cerca de 90%. A limitação do rendimento da FAME provavelmente seria aliviada pela multiplicação dos reatores tanque em série, com base nos dados cinéticos obtidos em estado estacionário e o modelo cinético considerado foi o de pseudo-primeira ordem (KOUZU et al., 2018).

2.7. Intensificação de Processos

Um estudo realizado por Keil (2018) considera que as definições relacionadas à intensificação de processos presentes na literatura são bastante diversas. Dentre tantas definições, uma das primeiras, apresentada por Keil (2018), descrita por Ramshaw e Arkley (1983), seria o projeto de uma planta de processo que reduza de forma mais compacta possível, tanto a parte de equipamentos, como a de custo. Seguindo este pensamento, vieram outros autores com a mesma linha, como Cross e Ramshaw (1986). Já Stankiewicz e Moulijn (2000) analisaram que, além de gerar a redução do equipamento ser uma forma de intensificar o processo, observaram que o consumo de energia, ou o desperdício, tecnologias mais baratas, seguras e sustentáveis também fariam parte do processo de intensificação (KEIL, 2018).

Com isso, pode-se dizer que intensificação de processo visa identificar melhorias ao processo quando se trata de desempenho, energia, sustentabilidade e economia. De forma geral, a intensificação exige um conjunto de abordagens: categorias, níveis, escalas e domínio. Categorias são quando se trabalha em um tipo de método, podendo ser, por exemplo, heurístico, programação matemática ou híbrido. Já níveis, incorporam os possíveis níveis de processo e de operação por unidade, ou seja, por seção. Diferente das escalas, que podem ser tarefas ou fenômenos, onde as tarefas são o que cumprem o processo, como reação, separação, mistura ou fornecimento de energia, e os fenômenos o que afetam a força motriz para realizar uma tarefa. A última abordagem pode ser melhorias alcançadas a partir de quatro tipos de domínios, melhoria de cinética, que gera a redução de tempo, energia, que inclui a parte termodinâmica do processo, estrutura do processo, melhorias de condições e, por último, sinergia, que maximiza a integração de diferentes tarefas, como, por exemplo, a integração energética, fontes alternativas de energia ou combinando trocadores de calor (GARG, 2019).

2.7.1. Destilação Reativa

O procedimento padrão para o desenvolvimento de processos químicos, na indústria, é estabelecer as etapas de reação química e de separação, individualmente. A destilação reativa (DR) é um processo em que ocorre a combinação desses dois processos em um único equipamento. A união destas duas operações pode ser considerada um processo de intensificação do processo por compactar a unidade operacional, reduzir gasto de energia, gerar aumento de desempenho global da linha de produção, diminuir os custos de capital e operacional e melhorar seu controle (STEFFEN, 2010).

A hipótese de utilizar destilação reativa para produzir biodiesel tem sido uma das alternativas investigadas, demonstrando resultados particularmente interessantes em relação ao álcool utilizado e em relação ao capital investido em equipamentos. Porém, deve-se analisar as condições operacionais dos processos a serem submetidos na combinação dos mesmos. Nem todos os processos de reação, seguidos de separação, podem ser combinados. Há necessidade de condições, onde a reação apresente elevada conversão nos níveis de pressão e temperatura na coluna de destilação e voláteis o suficiente para que gere altas concentrações de reagentes e baixas concentrações de produtos na zona reativa (NAKKASH & AL-KARKHI, 2014; STEFFEN, 2010)

2.7.2. Integração Energética

Avaliando a literatura é possível encontrar múltiplas tecnologias e metodologias que procuram propor a integração energética de sistemas complexos

como plantas industrias. YORO et al. (2019) e ANDIAPPAN (2017) desenvolveram em seus trabalhos revisões da literatura relatando os métodos mais usados na atualidade os separando em métodos sequencias e métodos simultâneos ou em abordagens heurísticas, baseadas em insights e de otimização matemática. A abordagem heurística se baseia na experiencia do engenheiro de projeto e não necessariamente alcança o ponto de integração ótimo, todavia pode ser mais apropriado em casos em processos não bem estabelecidos ou que buscam focar em outros aspectos como a performance da indústria.

Já as abordagens de otimização matemática primeiro enumeram sistematicamente várias operações de unidade possíveis e suas configurações alternativas de sistema, integração de processos, modos de operação e outros assuntos importantes em uma representação de superestrutura de um sistema de energia que busca representa em um único esquema da planta todas alternativas viáveis de integração energética para então posteriormente ser feito a busca por um ponto de minimização de energia que representa a conformação da planta com maior recuperação energética, ainda que esses métodos sejam capazes de aproximações muito próximas do ponto de mínimo estes necessitam de uma grau de compreensão maior de metodologias de otimização e algoritmos de busca de otimização de objetivo único, otimização de múltiplos objetivos e otimização sob incerteza ANDIAPPAN (2017).

Quando se trata de a abordagem pôr em insights tem-se metodologias mis simples e comumente usadas na literatura como o proeminente método da análise *Pinch* que propõem a integração de processo via projeto de rede de trocador de calor e identificar os requisitos de aquecimento e resfriamento que provou-se ser muito eficaz na aplicação e fornece grande economia de energia ANDIAPPAN (2017). Tambem existem outros métodos conhecidos como a análise de locais totais (DHOLE; LINNHOFF, 1993) e análise de exergia (SORIN; HAMMACHE; DIALLO, 2000). O método de análise de locais totais usa representação gráfica de utilitários de processo que permitem aos projetistas obter metas para combustível, cogeração, resfriamento e etc. (DHOLE; LINNHOFF, 1993). A análise de exergia fornece informações sobre o fluxo de energia útil por meio de várias etapas de um processo (SORIN; HAMMACHE; DIALLO, 2000). Em geral as abordagens baseadas em insights são frequentemente usadas como ferramentas para determinar os requisitos de utilidade de um processo e não explicitamente usado para selecionar tecnologias alternativas para o próprio sistema de energia. Por outro lado, as abordagens baseadas em insights são adequadas se o objetivo for um alvo físico, como minimizar o consumo de energia ANDIAPPAN (2017). Embora a literatura não recomende o uso da análise Pinch em casos de busca por avaliação econômica a simplicidade de sua a execução foram fatores preponderantes para o desenvolvimento do trabalho e por sua vez este método foi escolhido.

A análise Pinch tem-se em seu procedimento é a utilização das correntes quentes e frias da planta, para que elas troquem calor entre si e conservem ao máximo a energia inerente ao processo. A exemplo disso, uma corrente que sai de uma torre de destilação pode ser utilizada para pré-aquecer a corrente de entrada dessa mesma torre, assim como também uma corrente que sai de um reator também pode ser utilizada em outra área do processo (QUELHAS, 2015). Dessa forma, o método consiste na listagem das correntes que trocam calor durante o processo, em que elas devem ser separadas em dois grupos (correntes quentes e correntes frias), com os valores de vazão, capacidade calorífica e temperaturas de entrada e saída nos trocadores de calor, e assim pode-se iniciar a análise *Pinch*. Diante disso, escolhe-se uma diferença de temperatura de projeto dos trocadores de calor para forçar uma força motriz de troca de calor, monta-se uma escala de temperatura, em seguida as correntes são representadas por setas no diagrama, denominado "Cascata de calor" e os intervalos de temperatura são definidos pelos valores que cada corrente possui de entrada e saída no equipamento. Posteriormente, o calor de cada corrente é calculado para cada intervalo e calcula-se o calor residual de cada intervalo, que é a diferença entre o calor disponível das correntes quentes e o calor necessário das corrente frias, para que a partir disso possa ser possível encontrar o ponto de Pinch que representa o intervalo de temperatura em que para um determinado delta de temperatura mínimo escolhido obtém-se a maior troca de calor possível, ou seja, o ponto de estrangulamento do sistema. (QUELHAS, 2015).

Após descobrir o ponto de *Pinch* é realizado um procedimento utilizando regras heurísticas para montar a rede de trocadores de calor do processo, a partir das quantidades de calor que estão em excesso e falta no sistema. A primeira regra diz que o projeto da rede deve partir do intervalo mais próximo do *Pinch*. Para a zona acima do ponto de estrangulamento como descrito na Figura 10, as correntes utilizadas devem seguir a regra de que o produto entre a vazão mássica e o calor específico da corrente quente deve ser menor que a da corrente fria. Já para a zona abaixo do *Pinch*, essa regra é utilizada de forma inversa. A partir daí pode-se descobrir qual a melhor configuração e união das correntes para otimizar o processo e realizar a sua integração (QUELHAS, 2015).



Figura 10 – Reprresentação da Zona acima do ponto de Pinch/Estrangulamento Fonte: Adaptado de Relvas et al (2002).

2.8 Estudos sobre simulação e intensificação de processos

Ao realizar um levantamento bibliográfico com relação a estudos de simulação e intensificação de processos para a produção do biodiesel, observou-se que a maioria dos estudos não consideram as características do biodiesel como produto obtido, de forma a comparar com as normas ANP ou com os dados experimentais encontrados na literatura.

Como explicado anteriormente o uso da análise *Pinch* se deu pela sua simplicidade de execução e no desenvolvimento do trabalho foi escolhido dentro desse contexto s trabalhos mais relevantes para servir de base para a discussão dos resultados obtidos na presente tese são apresentados na Tabela 8.

Autor(es)	Ano	Título
Lay L. Myint, Mahmoud M. El-Halwagi	2008	Process analysis and optimization of biodiesel production from soybean oil
E. Sanchez, K. Ojedaa, M. El- Halwagib, V. Kafarova	2011	Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: <i>Pinch</i> analysis of heat integration
Huimin Yun, Meng Wang, Wei Feng, Tianwei Tan	2013	Process simulation and energy optimization of the enzyme catalyzed biodiesel production
Natja-nan Boon-anuwat Worapon Kiatkittipong Farid Aiouache Suttichai Assabumrungrat	2015	Process Design of Continuous Biodiesel Production by Reactive Distillation: Comparison between Homogeneous and Heterogeneous Catalysts
Tiago Jorge Sá da Silva dos Santos Quelhas	2015	Otimização Energética em Processos de Produção de Biodiesel
Tuhin Poddar, Anoop Jagannath, Ali Almansoori	2016	Use of reactive distillation in biodiesel production: A simulation-based comparison of energy requirements and profitability indicators
Omar Aboelazayem, Mamdouh Gadalla, Basudeb Saha	2018	Design and simulation of an integrated process for biodiesel production from waste cooking oil using supercritical methanolysis
Emílio Emérson Xavier Guimarães Filho	2019	Otimização energética não paramétrica de uma planta de biodiesel via tecnologia <i>Pinch</i>

Tabela 8 - Evolução de integração energética na produção de biodiesel.

Sánchez et al. (2011) realizaram o estudo acerca da produção de biodiesel através do óleo de microalgas. Foi exposto que o óleo proveniente das microalgas possui um alto teor de ácidos graxos, o que dificulta a produção do biodiesel devido ao aumento da acidez do sistema. Em sua simulação, eles utilizaram o modelo termodinâmico *Non-Random-Two-Líquid* (NRTL), gás ideal e a lei de Henry foram assumidos. Um sistema composto por dois reatores, o primeiro voltado para a esterificação dos ácidos graxos presentes no óleo de microalga e o segundo para realizar a transesterificação e obter o biodiesel, com conversão de 89%, foi implementado. Além disso, foi realizada uma análise de sensibilidade para descobrir a quantidade de glicerol e água em alguns equipamentos a depender da temperatura empregada no processo. Para a sua integração, foram utilizadas as 6

correntes para a integração resultando em uma diminuição de 11% e 13% para as utilidades de resfriamento e aquecimento, respectivamente.

Yun e colaboradores (2013) analisaram a integração energética do processo de produção de biodiesel por meio da catálise enzimática do óleo residual de fritura. A simulação foi realizada através do Aspen Plus 7 considerando o modelo NRTL, para fase líquida, e gás ideal. Os autores desenvolveram um fluxograma base para a realização da integração. A otimização do processo envolveu duas premissas, a recuperação de metanol e a integração energética. O trabalho foi realizado em cinco estratégias de otimização, sendo que na quinta estratégia aplicado o método *Pinch* para analisar as possíveis correntes que poderiam ser aproveitadas dentro do processo. Diante dos resultados, os autores observaram uma redução no consumo de energia em torno de 50% quando comparado ao caso original, que utilizava apenas utilidades quentes e frias para a variação de temperatura das correntes, mantendo-se a qualidade do biodiesel com pureza maior que 98,5% (YUN et al., 2013).

Boon-anuwat et al. (2015) estudaram o processo de transesterificação usando diferentes tipos de catalisadores a partir da destilação reativa. Para isso, foram realizadas simulações do processo de transesterificação de óleo de soja e metanol considerando o pacote modular Aspen Plus (AspenTech). A trilinoleína, um componente importante no óleo de soja, foi considerada como matéria prima. Os modelos cinéticos empregados foram os propostos por Noureddini & Zhu (1997), usando hidróxido de sódio como catalisador homogêneo e Huang et al (2009) usando metóxido de magnésio como catalisador heterogêneo. Os autores concluíram que o uso da destilação reativa juntamente com o catalisador homogêneo de hidróxido de sódio e com o catalisador heterogêneo de metóxido de magnésio foi considerado benéfico no processo convencional de transesterificação e separação sequencial. Sendo a condição ótima simulada, para um rendimento máximo de 97%, a produção de biodiesel com destilação reativa via catálise heterogênea, por eliminar a exigência de separação e purificação pósprocessamento gerando possível projeto de coluna e condições operacionais mais econômicas, o que não foi avaliado no trabalho.

Quelhas (2015) realizou uma análise sobre a integração de 4 plantas de biodiesel, a primeira sem a utilização de um pré-tratamento da matéria prima, a segunda considerando esse pré-tratamento, que consiste em reduzir os teores de ácido graxos realizando uma reação de esterificação. As duas primeiras plantas utilizam a rota de catálise homogênea e os dois últimos via rota supercrítica. O ambiente de simulação utilizado foi o Aspen Plus. Para os casos via catálise homogênea, o modelo utilizado foi o NRTL e considerado gás ideal, já os processos via rota supercrítica utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson, que é mais empregada em processos supercríticos com hidrocarbonetos, por melhor representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores. O primeiro caso foi possível reduzir o consumo energético do processo em 58,7%, o segundo caso houve uma redução de 67,3% e via rota supercrítica houve uma redução de aproximadamente 74% e todos os processos mantiveram a conversão acima de 99% em biodiesel (QUELHAS, 2015).

Poddar et al (2017) analisaram em seu trabalho a utilização de uma torre de destilação reativa em dois tipos de processos, um voltado para a catálise homogênea básica e o outro para a catálise heterogênea, utilizando a trioleína como o componente majoritário no óleo de soja. Seu trabalho teve como objetivo realizar uma análise térmica dos processos considerando as colunas de destilação reativa através da utilização da grande curva composta que relaciona a entalpia e a temperatura em cada estágio da coluna. Realizou-se uma comparação entre os casos base, isso é o fluxograma da via por catalise homogênea descrito pela Figura 13 e o fluxograma da via por catalise heterogênea descrito pela Figura 14, e os casos otimizados em diferentes colunas de destilação. Além disso, foi realizada também a integração energética para diminuir a quantidade de calor perdida, disponibilizando uma possível rede de trocadores de calor para os processos analisados que possibilitam a redução dos custos da empresa. Os autores concluíram que o processo com catalisador heterogêneo é mais vantajoso economicamente do que o processo com catalisador homogêneo; isso se deu pelo menor investimento de capital e de custo produtivo anual, gerando assim mais retorno sobre o investimento. Ou seja, o custo de produção da unidade do biodiesel foi de \$0,716/kg e \$0,858/kg, para catalise heterogênea e homogênea, respectivamente. Em ambos os processos avaliados a conversão do biodiesel encontrada foi superior à 97% (PODDAR, JAGANNATH, & ALMANSOORI, 2017).

Aboelazayem et al (2018) desenvolveram o projeto e a simulação de um processo de produção de biodiesel por meio do ASPEN HYSYS, considerando o modelo NRTL para componentes que compões a base de dados do simulador e, por alguns componentes da pesquisa não estarem na biblioteca do banco de dados, com isso, estes componentes foram estimados usando o método de equilíbrio UNIFAC e para altas pressões foi utilizada a equação de estado Peng-Robinson. Em seus resultados foi possível visualizar uma esquematização das correntes que iriam compor a rede de trocadores de calor, a qual era composta por cinco trocadores. O resto das correntes, devido a faixa de temperatura, precisariam ser aquecidas/resfriadas por utilidades.

Guimarães Filho (2019) estudou sobre a integração de uma planta de produção de biodiesel por meio da utilização de um caso base disponibilizado pelo software ASPEN Plus v8.2 que fora modificado a configuração do processo e as vazões mássicas com base na monografia proposta por Quelhas (2012), limitando o processo somente com o componente trioleína, para facilitar o processo, e o método utilizado foi a tecnologia *Pinch*. Além do ambiente de simulação do Aspen, ele utilizou a extensão EDR (*Aspen Exchanger Desing and Rating*) para coletar informações a respeito dos equipamentos utilizados no processo. Os modelos termodinâmicos utilizados foram o NRTL com o auxílio do modelo UNIFAC para a obtenção dos parâmetros ajustáveis nos pares binários envolvidos na simulação. Os resultados obtidos para sete correntes utilizadas foram de uma redução de aproximadamente 73% do consumo de utilidades quentes e de 99% para as utilidades frias. Tratando-se dos custos operacionais e de investimento, houve uma redução de 72% e um aumento de 14%, respectivamente.

Diante dos trabalhos presentes na literatura, observou-se a ausência de abordagens que venham a testar simulações contendo a composição completa dos óleos vegetais, visto que não há publicação relacionando a redução dos componentes com a qualidade do biodiesel, em questão de propriedades físicas experimentais e pré-estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo. Sendo assim, o próximo capítulo apresenta os métodos para implementação dos déficits relacionados acima.

2.9. Considerações sobre a revisão bibliográfica

À medida que a procura por processos sustentáveis aumenta tem-se a tendencia de que o ciclo do biodiesel, derivado de matérias-primas nobres como óleos e gorduras neutras, terá seu fim. Independentemente da legitimidade ou não desta hipótese, o principal argumento reside na disponibilidade e alto custo da matéria-prima e suas implicações em relação à segurança alimentar. Por outro lado, novas tecnologias associadas ao processo produtivo, como estudos cinéticos, simulações do processo para estudos envolvendo implementação de destilação reativa, integração energética e análise do custo são desenvolvidas para melhorar a eficiência e diminuição de custo.

Com isso, esta tese buscou alternativas para novas metodologias de intensificações de processos em circunstâncias não implementadas a fim de obter melhorias de processos de produção de biodiesel a partir do óleo de soja.

3 METODOLOGIA

Na tese é feita à comparação, através da simulação no ASPEN Plus v.11, de diferentes composições de matéria prima para produção do biodiesel, a fim de verificar sua influência para o processo tendo em vista à obtenção de um produto final que tenha características condizentes com dados experimentais da literatura e que atenda as normas vigentes da ANP. E no segundo momento, com a composição identificada, foi desenvolvido um estudo relacionado à intensificação do processo, que inclui o uso da destilação reativa, integração energética e avaliação econômica.

3.1. Análise de processo

A Análise de Processos é uma abordagem sistemática para a avaliação dos processos químicos/bioquímicos. Neste trabalho são avaliados dois processos de produção de biodiesel via catálise homogênea e via heterogênea.

Na área da engenharia de processos existem etapas a serem otimizadas, seja ela para redução de equipamentos, energia ou custos, busca-se configurações mais adequadas de fluxograma. Considerando uma linha de produção capaz de alcançar uma solução ótima do processo, a escolha do sistema considera uma orientação de etapas como: matéria-prima, reatores, precursores reacionais alternativos, especificação de produto, condições de operação, como separação, reciclo e purificação de possíveis produtos.

Após todas as condições estabelecidas, um fluxograma do planejamento inicial foi desenvolvido e apresentado no próximo subitem.

3.2. Simulação de processo

Na Figura 11, a fim de acompanhar o processo do catalisador homogêneo, inicialmente, e com os dados iniciais das composições analisadas, implementar a destilação reativa, análise energética e econômica para o sistema via catálise heterogênea.



Figura 11 - Fluxograma das etapas implementadas.

A partir do modelo de produção de biodiesel disponível no simulador utilizado, que segue como padrão a produção a partir do óleo de dendê via catálise homogênea, simulou-se o processo considerando a composição química do óleo de soja. O segundo processo simulado foi realizado via catálise homogênea considerando-se o triglicerídeo majoritário, de acordo com Firestone (2013), a fim de analisar se o biodiesel produzido se mantém com as propriedades físicas condizente com dados experimentais e a normativa da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2014). Após estas etapas simulou-se o processo via catálise homogênea para simplificação da planta, com a implementação da destilação reativa. Todos os processos foram realizados através do simulador Aspen Plus versão 11 e, a integração energética gerada posteriormente, A simulação para a produção do biodiesel via catálise heterogênea foi realizada considerando dois processos (sem a destilação reativa e com destilação reativa.

3.3. Matéria-prima

A composição empregada, inicialmente, para o óleo de soja, condiz com as composições de triglicerídeos presentes no óleo previsto por (FIRESTONE, 2013). De acordo com o autor, 26 diferentes triglicerídeos compõem o óleo de soja, com diferentes proporções. Estes triglicerídeos são misturas dos ácidos palmítico, esteárico, oléico, linoleico, linolênico, ariquídico e beênico. Porém, ao se analisar as propriedades presentes, não há características empregadas, ou seja, não têm as propriedades no Aspen Plus que façam correlação com o componente bêenico, que consigam predizer processos incluindo o ácido bêenico no programa.

Com isso, alterações na composição foram feitas a fim de compor o máximo de triglicerídeos do óleo, de forma a manter o mais fidedigno possível. A alteração realizada redistribui a composição que compõe o ácido em questão nas proporções dos outros ácidos que estão presentes no triglicerídeo do beênico, que são no ácido palmítico e linolênico. A nova composição utilizada nesta tese é apresentada na Tabela 9.

Como pode-se observar, de acordo com Firestone (2013), o componente majoritário no óleo de soja é o triglicerídeo dos ácidos graxos oleico e linolênico, com 24%, e não o trilinolênico ou trilinoleína como é visto na literatura. Sendo assim, este trabalho busca avaliar o comportamento do processo considerando apenas este composto comparando o processo contendo todos os componentes.

Matéria prima	Óleo de soja
Glicerídeos	Fração mássica (%)
POS	0,5
SOS	0,20
РРО	0,5
POO	2,1
SOO	1,0
PPLI	0,9
PSLI	2,3
SSLI	0,7
000	3,3
PLIO	6,4
SOLI	1,8
OOLI	6,3
PLILI	6,9
SLILI	2,6
OLILI	24,0
LILILI	20,9
AOO	0,5
LnLIO	3,7
LnOP	0,3
LnOO	0,6
LnLILI	7,9
LnLIP	2,4
LnLIS	2,3
LnLnLI	1,3
LnLnP	0,1
LnLnS	0,1
LnLnO	0,4

Tabela 9 - Composição de triglicerídeos do óleo de soja.

3.4. Biodiesel via Catálise Homogênea

Os primeiros processos simulados foram via catálise homogênea, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador. Inicialmente considerou-se todos os componentes presentes no óleo de soja e depois com o componente majoritário, o TAG-OLILI. As principais referências para a análise do processo, como composição, modelo termodinâmico, especificação dos equipamentos e taxas cinéticas foram implementadas por AspenTech (2008); Firestone (2013) e Narváez et al. (2007) que constam neste trabalho.

3.4.1 Biodiesel via catálise homogênea - composição total

A alimentação principal deste processo é composta pelas matérias-primas necessárias para produzir biodiesel a partir da reação de transesterificação sendo: (i) o óleo de soja, com a composição descrita no subitem 3.3, (ii) metanol e (iii) o hidróxido de sódio como catalisador.

Nos processos via catalise homogênea, há a necessidade de uma lavagem do FAME e, com isso, fez-se necessária a alimentação de água, e um produto para neutralizar o catalisador utilizado, que para esta reação foi utilizado o ácido fosfórico.

Devido ao óleo vegetal utilizado compor diferentes tipos de triglicerídeos, o produto FAME deste processo será composto por um somatório de ésteres metílicos destes diferentes triglicerídeos presentes. A Tabela 10 mostra os dados alimentados no processo, considerando o caso base e a adaptação nas quantidades, que inclui a razão molar álcool:óleo em 9:1.

Componente	Fórmula	Vazão (kg/h)
Metanol	CH ₄ O	345,6
Hidróxido de Sódio	NaOH	50
Óleo Vegetal	-	1050
Água	H ₂ O	50
Ácido Fosfórico	H ₃ PO ₄	50

Tabela 10 - Alimentação utilizada nos múltiplos componentes

Os produtos que resultam das reações envolvidas são representados na Tabela

Produtos	Componentes	Fórmula
	Estereato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$
	Linoleato de metila	$C_{19}H_{34}O_2$
	Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$
Biodiesel	Palmitato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$
	Linolenato de metila	$C_{19}H_{32}O_2$
	Araquidato de metila	$C_{21}H_{42}O_2$
Glicerol	Glicerol	$C_3H_8O_3$
Fosfato trissódico	Fosfato trissódico	Na ₃ PO ₄

Tabela 11 - Produtos finais considerando todos os componentes na alimentação

A operação do processo via catálise homogênea é composta pela etapa de preparo inicial, representada pelos misturadores, trocadores de calor, reação, representada pelo CSTR, nomeado REATOR, separação inicial, para retirada do álcool, por meio da coluna de destilação MEOHCOL, separação de catalisador, representada por uma coluna extratora (WASHCOL) com injeção de água com redução de temperatura por um trocador de calor, recuperação do catalisador (NEUTR), foi neutralizado na presença de ácido fosfórico, gerando o precipitado fosfato trissódico, como representado na Figura 12.

Para a representação da remoção do sal formado, considerou-se uma etapa de filtração representada por um (FILTER) e para a purificação do glicerol considerouse uma coluna de destilação (GLYCRCOL). A retirada de biodiesel seguiu através da coluna de destilação ESTCOL, removendo o óleo de soja remanescente extraído na corrente de fundo da coluna, que retorna para o reator CSTR de transesterificação para a etapa de preparo. Este fluxograma base pode ser observado na Figura 13.

$3NaOH_{(I)} + H_3PO_{4(I)} \rightarrow Na_3PO_{4(s)} + 3H_2O_{(I)}$

Figura 12 - Reação de neutralização do catalisador homogêneo. Fonte: CHEMICALAID (2020).

11.



Figura 13 - Fluxograma Biodiesel via catálise homogênea (HN)

O modelo termodinâmico considerado foi o implementado pelo modelo do Aspen Plus, considerando o modelo UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) modificado por Dortmund, para a obtenção dos parâmetros ajustáveis dos pares binários envolvidos na simulação e considerado gás ideal. Este modelo foi investigado conforme relatado por Kuramochi et al. (2009) e definido como o mais adequado para sistemas envolvendo misturas binárias e ternárias do processo envolvendo metanol-biodiesel-óleo de soja. Isto devido à falta de dados na literatura sobre os parâmetros de interação entre a mistura da reação, que são necessários em outros modelos, como NRTL (*Non-Random Two Liquid*).

A viscosidade dinâmica, cinemática e a massa específica foram calculadas usando as propriedades das substancias disponíveis nos bancos de dados do Aspen. Para o cálculo da viscosidade da mistura, existem três modelos disponíveis: Andrade; DIPPR liquid viscosity; IK-CAPE. Todos os modelos dependem de pacotes de parâmetros, porém, o método padrão de cálculo, caso haja todos os dados disponíveis do produto a ser calculado, é o DIPPR. Já o Andrade depende do pacote de parâmetros do PCES, sendo este adicionado manualmente pelo usuário. Caso falte parâmetros do DIPPR, é calculado através do Andrade. O IK-CAPE utiliza o parâmetro MULIKC e substitui todos os demais caso tenham todos os dados necessários. As equações que representam o cálculo da viscosidade estão disponíveis no Apêndice 4. Porém, o que compõe os parâmetros relacionados a este estudo, sendo assim o método empregado, foi o Andrade.

As condições do reator foram 60 °C e 4 bar. Os parâmetros cinéticos foram utilizados a partir de Narváez et al (2007) onde a partir das taxas cinéticas das seis reações, como apresentado na Figura 9, foi aplicado em todas as reações para cada componente do óleo.

De acordo com o fluxograma o REATOR é alimentado pela corrente OIL 3, que contém o óleo adicionado no sistema conjunto do reciclo da coluna ESTCOL, pressurizada a 4 bar na bomba 2 e aquecida a 60 °C no trocador 1.

O excesso do metanol é recuperado pela coluna de destilação MEOHCOL, que contém sete estágios e faz o reciclo deste componente para o módulo do REATOR. A pressão da coluna foi fixada em 0,2 bar. O produto da corrente EST1 foi submetido a uma pressurização e resfriada para que pudesse retirar o glicerol e o catalisador da corrente do biodiesel, fazendo assim o processo de lavagem na coluna WASHCOL, sendo necessário adicionar a pressão e do número de estágios, que foram 1 bar e 20 estágios, respectivamente.

O catalisador é neutralizado com ácido fosfórico no reator NEUTR, a uma temperatura de 50 °C, pressão de 1,1 bar e conversão de 100% do NaOH, filtrandose o produto da neutralização na FILTER e a corrente contendo a maior parte do glicerol passa para uma coluna de destilação, GLYCRCOL, com seis estágios, pressão 0,4 bar e a razão de refluxo igual a 2, para separar o glicerol da água.

Uma coluna de destilação (ESTCOL) foi adicionada para a separação do biodiesel dos possíveis componentes presentes na corrente FAME, como água, metanol e triglicerídeos não convertidos. A coluna contém seis estágios, pressão fixada em 1 bar e uma razão de refluxo igual a 0,6.

3.4.2 Biodiesel via catálise homogênea - um componente

Todo o processo de obtenção de biodiesel via catálise homogênea com a composição do óleo vegetal com um componente (HN), o OLILI, segue o mesmo padrão do processo do subitem anterior, mantendo a razão molar álcool:óleo 9:1. Na Tabela 12 foi adicionada a fórmula do componente majoritário e a Tabela 13 foi removida os ésteres que não são produzidos, considerando somente um componente.

Componente	Fórmula	Vazão (kg/h)
Metanol	CH ₄ O	345,6
Hidróxido de Sódio	NaOH	50
Óleo Vegetal (OLILI)	$C_{57}H_{100}O_6$	1050
Água	H_2O	50
Ácido Fosfórico	H_3PO_4	50

Tabela 12 - Alimentação utilizada com um componente

Autoria própria.

Tabela 13 - Produtos finais com um componente

Produtos	Componentes	Fórmula
Biodiesel	Linoleato de metila	$C_{19}H_{34}O_2$
	Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$

Glicerol	Glicerol	$C_3H_8O_3$	
Fosfato trissódico	Fosfato trissódico	Na ₃ PO ₄	
Autoria própria.			

3.5. Biodiesel via catálise heterogênea

Após a análise de composição do óleo de soja, o terceiro processo simulado foi via catálise heterogênea (HeN). Foi utilizado o mesmo modelo termodinâmico e composições do processo via catálise homogênea com o componente majoritário, o TAG-OLILI. A escolha do catalisador, o metóxido de magnésio, foi devido ao estudo experimental, realizado por Huang et al. (2009), com os dados cinéticos serem de acordo com o processo implementado nesta tese. Com isso, as principais referências para construir a análise do processo foram: composição adaptada de Firestone (2013), modelo termodinâmico e especificação dos equipamentos AspenTech (2008) e as taxas cinéticas foram implementadas por Huang et al. (2009).

O pacote termodinâmico utilizado segue o mesmo do processo com catalisador homogêneo, o UNIFAC modificado por Dortmund, para a obtenção dos parâmetros ajustáveis nos pares binários envolvidos na simulação e considerado gás ideal, assim como o método Andrade para o cálculo da viscosidade dinâmica, cinemática e a massa específica.

Considerando que a utilização de catalisadores heterogêneos não necessita de processo de lavagem do biodiesel e neutralização do catalisador, algumas etapas foram removidas do fluxograma da catálise homogênea para se adequar ao novo sistema. Outra diferença do processo heterogêneo do homogêneo é feita quando relacionada a taxa cinética da catálise heterogênea, pois, devido a taxa de reação química ser mais rápida, e o que controla a reação é a etapa mais lenta, a transferência de massa na superfície do catalisador controla o processo, sendo assim, não há a consideração do catalisador no processo reacional, não sendo considerado como um produto na alimentação, e somente os reagentes iniciais (reação direta) e os produtos (reação reversa) participam do processo.

Com isso, a alimentação principal deste processo é composta pelas matériasprimas necessárias para se produzir biodiesel a partir da reação de transesterificação, que são: o óleo de soja, com a composição majoritária, e o álcool, neste trabalho será utilizado o metanol.

Não havendo a necessidade de um processo para lavagem do FAME e nem um produto para neutralizar o catalisador utilizado, não foram considerados água e neutralizador como materiais secundários para a alimentação. Sendo assim, a Tabela 14 mostra as correntes (fluxos) de alimentação no processo.

Tabela 14 – Alimentação para a produção de biodiesel via catálise heterogênea

Componente	Fórmula	Vazão (kg/h)
Metanol	CH ₄ O	345,6
Óleo Vegetal	$C_{57}H_{100}O_6$	1050

Os produtos que resultam das reações envolvidas são representados na Tabela

15.

Tabela 15 - Produtos biodiesel via catálise heterogênea

Produtos	Componentes	Fórmula
Riodiasal	Linoleato de metila	$C_{19}H_{34}O_2$
Diodiesei	Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$
Glicerol	Glicerol	$C_3H_8O_3$

A operação do processo via catálise heterogênea é composta pela etapa de preparo inicial, representada pela adição das matérias-primas e trocadores de calor, reação, representada pelo reator CSTR (REATOR), separação inicial, para retirada do álcool, representada pelas colunas de destilação (MEOHCOL), separação do glicerol, FAME e água com metanol, representada por flash trifásico (3FLSH), por compor a separação de três fases líquidas, e a separação final para retirada de biodiesel através de uma coluna de destilação (ESTCOL) do óleo não reagente e possível quantidade de metanol presente. Este fluxograma, que foi considerado o segundo cenário, pode ser observado na Figura 14.



Figura 14 - Fluxograma de produção do biodiesel via catálise heterogênea (HeN)

As condições do reator foram 60 °C e 4 bar. Os parâmetros cinéticos foram utilizados a partir de Huang et al (2009), onde, devido ao controle ser pela transferência de massa na superfície do catalisador, as taxas cinéticas são relacionadas a equação global direta e indireta, como apresentado, anteriormente, na Figura 5. As correntes OIL3 e MIX2 são adicionadas no REATOR, que contém o óleo adicionado no sistema, pressurizada a 4 bar na bomba 2 e aquecida a 60 °C no trocador 1.

O excesso do metanol é recuperado pela coluna de destilação MEOHCOL, que contém sete estágios e faz o reciclo para o REATOR. A pressão da coluna foi fixada em 1 bar. O produto da corrente EST1 foi submetido a um flash trifásico (3FLSH), na temperatura de 80 °C e pressão de 1 bar, a fim de separar o glicerol, o FAME e o metanol.

A coluna de destilação ESTCOL, como no processo homogêneo, foi adicionada para a separaçãod o biodiesel dos possíveis componentes presentes na corrente FAME, como metanol e triglicerídeos não convertidos. A coluna contém cinco estágios, pressão fixada em 0,5 bar e uma razão de refluxo igual a 0,6.

3.6. Intensificação do processo

Após os processos iniciais utilizando catalisador homogêneo e heterogêneo, inicia-se o processo de intensificação dos processos, a fim de gerar economias energéticas e econômicas. Com isso, as próximas etapas para a IP é a implementação da destilação reativa e integração energética para melhorias entre as correntes quentes e frias do processo.

3.6.1. Destilação reativa

Uma das maneiras de intensificar o processo de produção de biodiesel é utilizar uma destilação reativa (DR). Com isso, o reator e a coluna de destilação MEOHCOL realizam os processos juntos, ocorrendo tanto a reação de transesterificação, quanto a separação do álcool em excesso que retorna para coluna através do reciclo e mantendo todo o restante do processo como o sistema inicial. A implementação da destilação reativa foi realizada nos processos dos dois catalisadores com composição do óleo de soja reduzida gerando somente a alteração na união do reator com a coluna, como apresentada na Figura 15 e 16.



Figura 15 - Fluxograma com destilação reativa via catálise homogênea (HDR)



Figura 16 - Fluxograma com destilação reativa via catálise heterogênea (HeDR)

3.6.2. Integração energética

A fim de reduzir o gasto energético do processo foi realizada a integração energética através do método *Pinch*. De acordo com Quelhas (2015) este método possibilita identificar o consumo mínimo de energia, gerando possibilidades de emparelhamento entre as correntes frias e quentes, fazendo, assim a redução de utilidades presentes no processo. Este método se caracteriza por descrever um conjunto de objetivos energéticos, como o consumo mínimo de utilidades, o número mínimo de equipamentos e a área mínima total de transferência de calor.

Com isso, todos os equipamentos que geram processos de aquecimento e resfriamento foram incluídos uma utilidade de acordo com Quelhas (2015). Após a implementação das utilidades nas correntes, o simulador Aspen Plus© gera uma rede de trocadores, correlacionando todos os gastos de energia, o total de utilidades, separando o total de utilidades quentes e frias, a emissão de carbono e possíveis alternativas, a fim de ter uma quantidade de energia salva; com isso, das mudanças disponíveis, foi empregada a condição que mais economiza energia.

3.7. Viabilidade Econômica

O método utilizado para a análise da viabilidade econômica dos processos estudados é o determinístico (SILVA, 2018). O projeto investido com o uso deste método é apresentado por meio dos resultados calculados em relação aos dados de entrada, como o valor a ser investido, que é considerado o investimento nos limites de bateria da unidade de produção (ISBL), a previsão de receita, de custos e despesas, equipamento, fluxo de caixa, valor presente líquido (VPL), valor atualizado líquido (VAL), retorno sobre o investimento (ROI), taxa mínima de atratividade (TMA), taxa interna de retorno (TIR) e *payback* descontado.

Foram adotadas as premissas de que os custos operacionais incluíram a aquisição das matérias-primas e das utilidades para a geração da viabilidade econômica. Custos estes que foram obtidos a partir de cada vazão e preços unitários de cada material. A receita total foi obtida a partir das vazões de cada produto, multiplicadas pelos seus respectivos preços. O preço considerado para o biodiesel foi de US\$1,109/kg, o preço médio pago pelo produto no 77° Leilão de Biodiesel realizado pela ANP, em dezembro de 2020 (ANP, 2020). Os preços do óleo vegetal, das demais matérias-primas e dos coprodutos foram obtidos a partir de (SILVA, 2018) e apresentado na Tabela 16.

	Preço (US\$/kg)		
Item	Homogêneo	Heterogêneo	
Metanol	0,462ª	0,462 ^a	
Óleo de soja	0,213 ^a	0,213 ^a	
NaOH	0,258 ^a	-	
H ₃ PO ₄	0,417 ^a	-	
Biodiesel	1,109 ^a	1,109 ^a	
Glicerol	0,123 ^a	0,123 ^a	
Água	0,003 ^a	-	
Mg(OCH ₃) ₂	-	10 ^b	
^a - (Silva, 20	18); ^ь - (Alibat	oa, 2021)	

Tabela 16 - Preços das matérias-primas e produtos

Os dados de entrada para a execução da viabilidade econômica dos processos descritos nesta tese foram os custos de equipamentos AspenTech (2008), de produção, de licença do processo e engenharia básica, insumos, valores de venda anual e investimento total. Considerando essas etapas, conjunto com os impostos, inflação e juros é feito o cálculo da receita anual e o fluxo de caixa para analisar o VPL, TMA e TIR. O VPL é considerado o valor presente do investimento desconsiderando o valor inicial investido do valor presente total dos fluxos de caixa futuros, descontando a taxa de juros especifica, ou seja:

$$VPL = \sum_{n=1}^{p} \frac{V_n}{(1+i)^n} - V_0 \tag{3.1}$$

Sendo o V_0 o valor inicial a ser investido, i a taxa mínima de atratividade (TMA), n o tempo de instalação em anos e V_n o valor líquido do caixa no tempo n em anos.

A Taxa Mínima de Atratividade (TMA) é adotada um valor fixo a fim de comparar o valor para determinar a aceitação ou não de um empreendimento a partir do TIR, pois esta é a taxa que torna nulo o VPL do projeto, ou seja, a taxa de juros para o valor presente das receitas ser igual ao desembolso, sendo assim um processo iterativo para determinar a anulação do VPL. Com os resultados destas análises, o projeto pode ser viável, indiferente e inviável, considerando VPL>0 e TIR>TMA, VPL=0 e TIR=TMA e VPL<0 e TIR<TMA, respectivamente. Uma comparação entre as rotas analisadas, a partir de determinados critérios econômicos, foi implementada.

Para a elaboração do fluxo de caixa e para o cálculo dos indicadores econômicos, foi considerada uma depreciação linear em 15 anos com valor residual nulo. O investimento foi distribuído em 5 anos, com aplicações de 25%, 25%, 20%, 15% e 5% do valor total, respectivamente, e o capital de giro foi tomado como 10% do investimento total. Adotou-se 20% de taxa de imposto de renda, o tempo de vida considerado para as plantas foi de 15 anos e a TMA adotada foi de 10%. Também foi considerado o preço de equilíbrio, conhecido como *Break-Even Point* (BEP), que representa o preço do biodiesel quando o VPL é igual a zero, ou seja, quando a receita anual é igual ao custo total de produção.

Como não há certeza nas informações, se faz necessária a realização de uma análise de sensibilidade em dois principais indicadores econômicos do estudo, o VPL e o TIR em relação ao preço do biodiesel. Para considerar a análise, foi realizado uma variação do preço, considerando o preço médio o ponto zero, para 100% a mais e 50% a menos do valor médio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas etapas de simulação, otimização, integração energética e avaliação econômica dos processos de produção do biodiesel via catálise homogênea e heterogênea.

4.1. Simulação via catálise homogênea

Conforme descrito no capítulo 3, foram adotados dois processos de produção de biodiesel via catálise homogênea, uma com o máximo de componentes disponíveis na base de dados do Aspen Plus e outra com o componente majoritário. Os resultados das características são discutidos com base nos fundamentos teóricos, dados experimentais encontrados na literatura e normas da ANP.

Após análise das composições, foi desenvolvido o projeto considerando a destilação reativa para iniciar o processo de intensificação. Em ambos os sistemas empregados, foi feito a análise energética para empregar a integração entre correntes e a viabilidade econômica.

4.1.1. Produção de biodiesel

A Tabela 17 apresenta a vazão de todas as principais correntes de matériasprimas na entrada do processo e de saída de produtos e efluentes, obtidas pelas simulações das rotas com todos os componentes e com o componente majoritário do óleo de soja. Ambos os processos usaram excesso de metanol com a razão molar 9:1 metanol-óleo, uma vez que os processos experimentais consideram excesso de metanol para produzir biodiesel.

Ambos os sistemas foram implementados com as mesmas propriedades em proporções mássicas dos triglicerídeos diferentes. Com isso, os resultados foram comparados com dados experimentais de produção do biodiesel a partir do óleo de soja via catálise homogênea e com a norma da ANP. As frações mássicas do biodiesel foram apresentadas na Tabela 18 e todas as informações dos cálculos dos equipamentos e correntes encontram-se no Apêndice 5.

Corrente	Vazão total (kg/h)				
	Todos os componentes	Componente majoritário			
	Insumo	S			
Metanol	345,6	345,6			
Óleo	1050	1050			
NaOH	50	50			
H ₃ PO ₄	50	50			
Água	50	50			
	Efluente	28			
Na ₃ PO ₄	13,66	13,66			
Aquoso	369,29	369,55			
	Produte)			
Biodiesel	1049,55	1049,86			
Glicerol	103	103			

Tabela 17 - Principais correntes de processo via catálise homogênea

Perante a análise apresentada na Tabela 18 todas as simulações resultaram em valores positivos nas características físico-químicas do biodiesel produzido. As variações de composição do produto sejam com todos os triglicerídeos ou substituído por um único de maior fração mássica (OLILI) são aceitáveis pela norma da ANP (2014). Comparando com os dados experimentais, observa-se uma variação em relação aos encontrados na literatura, o que pode ser associado ao teor de glicerídeos e triglicerídeos residuais nas misturas, assim levando a diferenças nos valores de composição química, densidade, viscosidade e peso molecular médio em mais de 15%. Assim, pode-se confirmar que o uso de um único triglicerídeo gera diferenças não significativas nos valores de viscosidade, massa específica e peso molecular médio na mistura de biodiesel, principalmente se escolhido a fração que mais se aproxima da composição real, nesse caso o OLILI. Dessa forma, não há problema em substituir a composição do biodiesel por uma fração única de triglicerídeos.

Propriedades	Unid.	Norma da ANP	Todos	OLILI	Exp.
Teor de éster (BIODIESEL)	% m	> 0,9650	0,9982	0,999	0,9790 ^d
Glicerol livre	% m	< 0,0002	0,0000	0,0000	0,0010 ^d
Monoacilglicerol	% m	< 0,0070	9,79E-04	2,14E-04	0,0350 ^d
Diacilglicerol	% m	< 0,0020	8,75E-05	1,31E-09	0,0100 ^d
Triacilglicerol	% m	< 0,0020	5,71E-14	1,31E-13	0,0090 ^d
Vis. Cinemática	cP	4,50 ± 1,50	3,25	3,25	4,23 ^a ; 5.20 ^b ; 4,12 ^d ; 4,15 ^e
Massa específica	kg/m ³	875,00 ± 25,00	882,78	883,16	881,40 ^a ; 870,00 ^b ; 868,61 ^c ; 869,61 ^d ; 882,00 ^e
Peso mol médio	g/mol		280.02	201 04	296 56°
r eso moi. medio	g/mor	-	209,92	291,94	290,30
Fração de átomos de carbono	% m	-	0,77	0,77	0,770 ^a
Fração de átomos de hidrogênio	% m	-	0,118	0,118	0,118 ^a
Fração de átomos de oxigênio	% m	-	0,109	0,109	0,110 ^a

Tabela 18 - Comparação de propriedades físico químicas dos biodieseis obtidos de diferentes composições de triglicerídeos

a – (CANAKCI, 2005); b - (QI et al., 2009); c – (XIAO et al., 2013); d - (JOSHI et al., 2010); e - (SAJJADI, RAMAN, & ARANDIYAN, 2016).

Sendo assim, todos os demais resultados da tese, com destilação reativa e troca de catalisadores, foi desenvolvido considerando o triglicerídeo majoritário no óleo de soja, que é o OLILI.

4.1.2. Destilação Reativa

Neste ponto, após a comprovação de que podemos manter os cálculos com apenas o componente majoritário, foi empregado a coluna de destilação reativa. A implementação da reação ocorrendo diretamente na coluna se faz necessária para estimar a posição de entrada dos componentes e os estágios reacionais. A entrada da mistura ocorreu no estágio quatro e foi mantida a reação ocorrendo ao longo da coluna com sete estágios. A comparação dos resultados do processo com e sem destilação reativa estão apresentados na Tabela 19 e as informações da simulação dos equipamentos e correntes encontram-se no Apêndice 5.
		-			
Propriedades	Unid.	Norma da ANP	OLILI	OLILI	Exp.
1			Sem DR	Com DR	1
Teor de éster (BIODIESEL)	% m	> 0,9650	0,99905	0,99876	0,9790 ^d
Glicerol livre	% m	< 0,0002	0,0000	0,0000	0,0010 ^d
Monoacilglicerol	% m	< 0,0070	2,14E-04	4,96E-04	0,0350 ^d
Diacilglicerol	% m	< 0,0020	1,31E-09	3,68E-10	0,0100 ^d
Triacilglicerol	% m	< 0,0020	1,31E-13	6,75E-15	0,0090 ^d
Vis. Cinemática	cP	$4,50 \pm 1,50$	3,25	3,26	$4,23^{a};$ 5.20 ^b ; 4,12 ^d ; 4,15 ^e
Massa específica	kg/m ³	875,00 ± 25,00	883,16	883,20	881,40 ^a ; 870,00 ^b ; 868,61 ^c ; 869,61 ^d ;
Pero mol médio	g/mol		201.04	201.04	206 56°
reso mor. medio	g/mor	-	291,94	291,94	290,50
Fração de átomos de carbono	% m	-	0,77	0,77	0,770 ^a
Fração de átomos de hidrogênio	% m	-	0,118	0,118	0,118 ^a
Fração de átomos de oxigênio	% m	-	0,109	0,109	0,110 ^a

Tabela 19 - Comparação de propriedades físico químicas dos biodieseis obtidos com e sem destilação reativa

a - (CANAKCI, 2005); b - (QI et al., 2009); c - (XIAO et al., 2013); d - (JOSHI et al., 2010); e - (SAJJADI, RAMAN, & ARANDIYAN, 2016).

Os dois processos analisados conseguiram resultados promissores para as etapas seguintes, onde será analisada a parte energética e a viabilidade econômica de todos os processos.

4.1.3. Integração energética

Foram utilizados três correntes quentes, sendo elas vapor de muita alta pressão (VAPMMAP), vapor de média pressão (VAPMAP) vapor de alta pressão (VAPMP), com temperaturas de 400 °C, 360 °C e 250 °C, respectivamente, e uma corrente fria de água de resfriamento (AR) com entrada de 10 °C e saída de 50 °C.

Para melhor representar as correntes que sofrem aquecimento (correntes frias) e as correntes que são resfriadas (correntes quentes), a Tabela 20 apresenta os valores das correntes que participam da integração energética e as informações da simulação dos equipamentos e correntes encontram-se no Apêndice 5.

_

	Sem destila	ıção reativa	Com destilação reativa		
	Atual	Objetiva	Atual	Objetiva	
Total de utilidades (calorias/segundo)	6,746E+8	4,376E+8	2,567E+8	1,97E+8	
Utilidades quentes (calorias/segundo)	3,382E+5	2,197E+5	2,36E+5	2,18E+5	
Utilidades frias (calorias/segundo)	3,364E+5	2,179E+5	2,331E+5	1,75E+5	

Tabela 20 - Caracterização energética das correntes dos processos homogêneos

Dessa forma, usando a ferramenta do Aspen Plus, o "*Energy analyzer*", foi possível construir um diagrama de redes de trocadores de calor e uma curva composta que mostra a posição do ponto de *Pinch* do processo, como observa-se nas Figura 17 e 18 para o processo sem e com destilação reativa nas Figuras 19 e 20, respectivamente.





Figura 17 - Diagrama de redes de trocadores de calor homogênea sem destilação reativa e sem trocador.



Figura 18 - Curva composta do processo homogêneo sem destilação reativa e sem trocador.



Figura 19 - Diagrama de redes de trocadores de calor homogênea com destilação reativa e sem trocador.



Figura 20 - Curva composta do processo homogêneo com destilação reativa e sem trocador.

Analisando as correntes do processo no diagrama de trocadores e a curva composta do processo sem destilação reativa, há uma percepção de que o processo tem a necessidade de mais utilidades quentes do que frias e que o ponto de *Pinch* aparece abaixo de 100 °C e também se observa a presença de uma grande diferença de entalpia entre 250 °C e 50 °C, que sugere uma oportunidade de recuperação de calor.

Por outro lado, analisando as correntes do processo no diagrama de trocadores e a curva composta do processo com destilação reativa, observam-se mais utilidades quentes do que frias e que o ponto de *Pinch* aparece em 250 °C, assim tendo uma diferença de entalpia entre as curvas menor, porém ainda sendo interessante visar uma recuperação de calor nas temperaturas de 50 °C. Logo, os gráficos demonstram que ambos os processos podem ocorrer ajustes para melhorias a ponto de economia de energia.

Uma das alternativas de analisar o processo de forma energética (sugerido pelo "*Energy analyzer*"), sem alterar o sistema de produção do biodiesel, é criar pseudo correntes de energia fazendo inclusão de troca térmica, sem afetar a corrente real do processo, e a inserção de um trocador de calor que substitui a troca térmica feita pelas correntes de utilidades por troca entre correntes de processo. Quando a análise energética é feita, demonstrando a porcentagem de energia que pode ser salva, essa identificação de correntes disponibiliza alternativas de integração para que esse processo ocorra. As Figuras 21 e 22 demonstram a opção que melhor reduz o consumo de energia para o processo sem e com destilação reativa, respectivamente. Além disso, é possível verificar novos diagramas de rede e curvas compostas posteriores à inserção do trocador de calor nas Figuras 23, 24, 25 e 26.



Figura 21 - Fluxograma do processo homogêneo sem DR com integração energética



Figura 22 - Fluxograma do processo homogêneo com DR com integração energética





Figura 23 - Diagrama de redes de trocadores de calor homogênea sem destilação reativa e com trocador.



Figura 24 - Curva composta do processo homogêneo sem destilação reativa e com trocador.





Figura 25 - Diagrama de redes de trocadores de calor homogênea com destilação reativa e com trocador.



Figura 26 - Curva composta do processo homogêneo com destilação reativa e com trocador.

Em ambos os processos, o deltaT mínimo, de 10 °C, para implementar o menor consumo de energia foi o mesmo. Sendo esta alternativa a substituição do condensador da coluna ESTCOL e do refervedor da coluna MEOHCOL por um trocador de calor casco tubo para conectar as correntes quentes e frias dos equipamentos removidos. Os resultados totais das utilidades quentes e frias, após a integração energética foram apresentados na Tabela 21, comparando com os resultados antes do processo de integração, a fim de analisar se houve ou não a redução do consumo de energia.

	Sem destila	ıção reativa	Com destilação reativa		
	Antes	Depois	Antes	Depois	
Total de utilidades (calorias/segundo)	6,746E+8	4,18E+8	2,567E+8	1,95E+8	
Utilidades quentes (calorias/segundo)	3,382E+5	2,433E+5	2,36E+5	2,18E+5	
Utilidades frias (calorias/segundo)	3,364E+5	1,747E+5	2,331E+5	1,73E+5	

Tabela 21 - Caracterização energética das correntes dos processos homogêneos após a integração energética

Após a etapa de alterações de correntes, pode-se comprovar que a economia gerada nos processos foi próxima ao valor objetivo na simulação. Ou seja, a integração no processo sem destilação reativa salvou 38% de energia ao gerar alteração do fluxograma. Já a realização da destilação reativa, obteve uma economia de 24%. Lembrando que a análise inicial está sendo realizada considerando os dois processos em separado. Porém, se formos considerar que a intensificação do processo abrange a modificação do processo reduzindo os equipamentos e gerando a integração de correntes, o processo que iniciou com o gasto de 6,746E+08 calorias/segundo e finalizou utilizando 1,95E+08 calorias/segundo, conseguiu salvar no total em torno de 70% de energia.

4.1.4. Viabilidade econômica

Os investimentos estimados para os processos homogêneos sem e com a aplicação de destilação reativa e sem e com a integração energética implementada

foram apresentados na Tabela 22. As Tabelas 23 e 24 apresentam os valores referentes a receita e custos operacionais de cada rota, respectivamente. Os valores implementados seguem o padrão internacional, com isso, todos os dados foram expressos em dólares.

	Investimento (10 ⁶ US\$)				
Trocador E100	Homogêneo Normal	Homogêneo Destilação Reativa			
Sem	2,93	2,74			
Com	2,95	2,74			

Tabela 22 - Investimento dos processos via catálise homogênea

Tabela 23 - Receita operacional dos processos via catálise homogênea

	Receita (10 ⁶ US\$/ano)					
Produto	Homogêneo Normal	Homogêneo Destilação Reativa				
Biodiesel	5,59	5,59				
Glicerol	0,06	0,06				
Total	5,65	5,65				

Tabela 24 - Custo operacional dos processos via catálise homogênea

	Custo Operacional (10 ⁶ US\$/ano)				
Categoria	Homogêneo Normal	Homogêneo Destilação Reativa			
Matéria-prima	1,87	1,87			
Utilidades Inicial	1,23	1,04			
Utilidades Posterior	1,09	1,00			
Total Inicial	3,10	2,91			
Total Posterior	2,96	2,88			

A análise desses dados foi realizada a partir de um processamento de 1,05 t/h de óleo de soja, o que corresponde a uma produção anual de 5000 toneladas de biodiesel. A Tabela 22 mostra que necessita de menor investimento para o processo utilizando a destilação reativa, devido, principalmente, à redução de equipamentos. Ambos os processos geram a mesma receita, ou seja, há uma economia financeira quando se trata da modificação do processo para destilação reativa sem que ocorra uma diminuição da receita operacional.

Apesar de a receita gerada não sofrer alteração, a Tabela 23 mostra que todas as alterações de processo e otimização ocorre uma redução de custo, seja ela comparando entre os processos de sem para com destilação reativa ou analisando a redução de custo após a integração energética de ambos os processos. Outra análise que deve ser considerada é que o processo utilizando a destilação reativa sem integração das correntes tem um custo operacional menor que o processo sem DR com integração energética. Todas essas considerações influenciam para a análise de quem é mais viável economicamente, através do fluxo de caixa líquido, Figura 27.



Figura 27 - Fluxo de caixa atualizado acumulado processos homogêneos

O fluxo de caixa atualizado acumulado consegue predizer em qual ano a implementação da produção de biodiesel se torna economicamente positiva, uma vez que o fluxo de caixa acumulado é o saldo disponível em caixa. Ou seja, o processo de produção do biodiesel com destilação reativa via catálise homogênea realizado com integração de energia tende a obter um retorno financeiro maior, conseguindo aumentar o VPL consideravelmente no segundo ano após o investimento da planta. Os dados comparativos desta afirmativa encontram-se na Tabela 25.

Indiadan	Homogêneo	Homogêneo	Homogêneo DR	Homogêneo DR
muicador	Sem integração	Com integração	Sem integração	Com integração
VPL (10 ⁶ US\$)	2,4	2,68	2,99	3,06
TIR (%)	22,06	23,01	24,85	25,08
TR (anos)	8	8	8	8
BEP (US\$/kg)	0,882	0,856	0,827	0,820

Tabela 25 - Indicadores econômicos para o processo homogêneo

Usinas de biodiesel tradicionais convertem óleos vegetais virgens em biodiesel e glicerol através de uma rota com catalisador alcalino, resultando em um preço médio de venda do biodiesel de US\$ 1,109/kg. Até o momento, a rota homogênea sem integração energética é a mais semelhante às usinas de biodiesel tradicionais, apesar de não ser a mais econômica o custo de produção do biodiesel (US\$ 0,882/kg) é 20,47% mais barato que o preço médio.

Contudo, todas as vias podem ser economicamente vantajosas, dependendo dos critérios de rentabilidade adotados. Nota-se que a rota homogênea sem integração energética é a economicamente menos viável, pois esta apresenta os menores valores de VPL (US\$ 2,4 milhões) e de TIR (22,06%) e maior valor de BEP (US\$ 0,882/kg). Esse resultado nos mostra que o maior número de equipamentos e utilidades torna a rota menos atraente. Apesar de o tempo de retprmp (TR) do processo de produção do biodiesel com destilação reativa via catálise homogênea não variar nos outros processos homogêneos, o VPL e a porcentagem TIR são maiores nos demais, US\$ 3,06 milhões e 14,68%, respectivamente, sendo assim, o processo homogêneo é mais viável economicamente, o que se deve pela redução de equipamentos e utilidades ao final da intensificação de processo.

Nas Figuras 28 e 29 foram avaliados a sensibilidade nos processos homogêneos do VPL e do TIR em relação às variações nos preços do biodiesel, respectivamente. Verifica-se que todas as rotas são muito sensíveis às variações no preço do biodiesel.



Figura 28 - Sensibilidade do VLP no preço do biodiesel via catálise homogênea



Figura 29 - Sensibilidade do TIR no preço do biodiesel via catálise homogênea

Avaliando os resultados, o preço do biodiesel tem forte efeito tanto pelo VPL, como pelo TIR. Quando ocorre variação do preço, em torno de 10%, nota-se uma queda no VPL e no TIR, gerando uma variação alta para pouca variação do preço. Porém, quando comparado entre os processos, nota-se que o processo HN sofre com o efeito desta variação mais que os demais processos, devido aos valores iniciais deste processo serem inferiores aos demais.

4.2. Simulação via catálise heterogênea

Com a finalidade de conferir melhores condições de processo, alterações no processo de produção de biodiesel via catálise homogênea foram realizadas para contemplar o processo via catálise heterogênea. As modificações consistem em remover as etapas de neutralização e recuperação do catalisador, visto que, por se tratar de diferentes fases, o processo de separação do catalisador não implica um processo unitário a mais no processo industrial. Após as alterações, foi desenvolvido o projeto considerando a destilação reativa para iniciar o processo de intensificação. Em ambos os sistemas empregados, foi gerado a análise energética para empregar a integração entre correntes e a viabilidade econômica.

4.2.1. Produção de biodiesel

A Tabela 26 apresenta a vazão de todas as principais correntes de processo de entrada, matérias-primas, e de saída, produtos, obtidas pelas simulações das rotas com o componente majoritário. O processo, assim como o sistema homogêneo, para manter um padrão comparativo, usou excesso de metanol com a razão molar 9:1 metanol-óleo, uma vez que os processos experimentais consideram excesso de metanol para produção de biodiesel.

	Vazão total (kg/h)
Corrente	Todos os componentes
	Insumos
Metanol	345,6
Óleo	1050
	Efluentes
Biodiesel	971,95
Glicerol	165,30

Tabela 26 - Principais correntes de processo via catálise heterogênea

Com isso, os resultados foram comparados com dados experimentais de produção do biodiesel a partir do óleo de soja via catálise heterogênea e com a normativa da ANP para verificar se a simulação pode ser utilizada. As frações mássicas do biodiesel foram apresentadas na Tabela 27 e todas as informações da simulação dos equipamentos encontram-se no Apêndice 5.

Propriedades	Unid.	Norma da ANP	OLILI	Exp.
Teor de éster (BIODIESEL)	% m	> 0,9650	0,9986	0,9850ª
Glicerol livre	% m	< 0,0002	1,81E-04	-
Triacilglicerol	% m	< 0,0020	1,87E-07	-
Vis. Cinemática	cP	$4{,}50\pm1{,}50$	3,26	4,12 ^b
Massa específica	kg/m ³	$875,\!00 \pm 25,\!00$	882,99	872 ^e
Peso mol. médio	g/mol	-	292,09	-

Tabela 27 - Comparação de propriedades físico químicas do biodiesel via catálise heterogênea

a – (Bueno, 2019); b - (Joshi et al., 2010); c – (Foroutan, et al., 2021).

Como no processo homogêneo, os dados simulados para a produção de biodiesel via catálise heterogênea adequando o fluxograma de processo, alterando as taxas cinéticas e as considerações quando se trata de um sistema trifásico e que os subprodutos como mono, di e triglicerídeos são desprezados no final, os resultados podem ser usados para as etapas seguintes, mantendo o padrão ANP.

4.2.2. Destilação Reativa

Assim como no sistema via catálise homogênea, a implementação da reação ocorrendo diretamente na coluna se torna indispensável estimar a posição de entrada dos componentes e os estágios reacionais. A entrada da mistura ocorreu no estágio quatro e foi mantida a reação ocorrendo ao longo da coluna com sete estágios. A comparação dos resultados do processo com e sem destilação reativa estão apresentados na Tabela 28 e todas as informações da simulação dos equipamentos encontram-se no Apêndice 5.

Tabela 28 - Comparação de propriedades físico químicas do biodiesel via catálise heterogênea obtido com e sem destilação reativa

Ducuniadadas	I I.a.: d	Name da AND	OLILI	OLILI	D
Propriedades	Unid.	Norma da ANP	Sem DR	Com DR	Exp.
Teor de éster (BIODIESEL)	% m	> 0,9650	0,9986	0,9986	0,9850ª
Glicerol livre	% m	< 0,0002	1,81E-04	1,91E-04	-
Triacilglicerol	% m	< 0,0020	1,87E-07	5,09E-09	-
Vis. Cinética	cp	$4{,}50\pm1{,}50$	3,26	3,26	4,12 ^b
Massa específica	kg/m ³	$875,\!00\pm25,\!00$	882,99	882,99	872 ^e

Peso mol. médio	g/mol	-	292,09	292,07	-

a - (Bueno, 2019); b - (Joshi et al., 2010); c - (Foroutan, et al., 2021).

Os dois processos analisados conseguiram resultados promissores para as etapas seguintes, onde será examinada a parte energética e a viabilidade econômica de todos os processos.

4.2.3. Integração energética

Foram utilizados três correntes quentes, sendo elas vapor de muita alta pressão (VAPMMAP), vapor de média pressão (VAPMAP) vapor de alta pressão (VAPMP), com temperaturas de 400 °C, 360 °C e 250 °C, respectivamente e uma corrente fria de água de resfriamento (AR) com entrada de 10 °C e saída de 50 °C.

Para melhor representar as correntes que sofrem aquecimento (correntes frias) e as correntes que são resfriadas (correntes quentes), a Tabela 29 apresenta os valores totais das correntes que participam da integração energética.

	Som dostila	aão mostivo	Com dostilação reativo				
	Atual	Atual Alvo		Atual Alvo Atual		l Alvo	
Total de utilidades (calorias/segundo)	4,1E+8	1,41E+8	4,101E+8	1,265E+8			
Utilidades quentes (calorias/segundo)	2,139E+5	1,298E+5	2,139E+5	1,31E+5			
Utilidades frias (calorias/segundo)	1,961E+5	1,12E+5	1,962E+5	1,134E+5			

Tabela 29 - Caracterização energética das correntes dos processos heterogêneos

As alternativas de integração energética construídas usando o *Aspen Energy Analyzer* derivou diagramas de redes de trocadores de calor e curvas compostas que mostra a posição do ponto de *Pinch* do processo, como observa-se na Figura 30 e 31 para o processo sem destilação reativa e com destilação reativa, nas Figuras 32 e 33, respectivamente.





Figura 30 - Diagrama de redes de trocadores de calor heterogênea sem destilação reativa e sem trocador.



Figura 31 - Curva composta do processo heterogêneo sem destilação reativa e sem trocador.





Figura 32 - Diagrama de redes de trocadores de calor heterogênea com destilação reativa e sem trocador.



Figura 33 - Curva composta do processo heterogêneo com destilação reativa e sem trocador.

Analisando as correntes do processo no diagrama de trocadores e a curva composta do processo sem destilação reativa, que o ponto de *Pinch* aparece abaixo de 100 °C e também se observa a presença de uma grande diferença de entalpia entre 320 °C e 50 °C que sugere uma oportunidade de recuperação de calor.

No caso do processo com destilação reativa, as correntes do processo no diagrama de trocadores e a curva composta do processo com destilação reativa possuem um comportamento semelhante ao do caso sem destilação reativa, e logo, também se observa a presença de uma grande diferença de entalpia entre 320 °C e 50 °C que sugere uma oportunidade de recuperação de calor, em ambos os casos os gráficos demonstram que podem ocorrer ajustes para melhorias a ponto de economia de energia.

Utilizando a alternativa de pseudo correntes de energia, realizou-se a inclusão de troca térmica sem afetar a corrente real do processo. Quando a análise energética é feita, demonstrando a porcentagem de energia que pode ser salva, essa identificação de correntes disponibiliza alternativas de integração para que esse processo ocorra. As Figura 34 e 35 demonstram a opção que melhor reduz o consumo de energia para o processo sem e com destilação reativa, respectivamente. Além disso, é possível verificar os diagramas de rede e curvas compostas posteriores à inserção do trocador de calor nas Figuras 36, 37, 38 e 39.





Figura 34 - Fluxograma do processo heterogêneo sem DR com integração energética



Figura 35 - Fluxograma do processo heterogêneo com DR com integração energética

86

→<u>⊘</u>—^{HX5}

нх3

HX4

→<u>⊘</u><u>HX6</u>

FAME3

RESOIL2

GLY

EST-REE2

WATMEOH1

FAME2

RESOIL1

EST-REB

ESTCOL

GLYHX4

FAME

ESTOPE

WATMEOH2





Figura 36 - Diagrama de redes de trocadores de calor heterogênea sem destilação reativa e com trocador.



Figura 37 - Curva composta do processo heterogênea sem destilação reativa e com trocador.





Figura 38 - Diagrama de redes de trocadores de calor heterogênea com destilação reativa e com trocador.



Figura 39 - Curva composta do processo heterogênea com destilação reativa e com trocador.

Assim como no processo homogêneo, o deltaT mínimo, de 10 °C, como a solução para um menor consumo de energia foi o mesmo. A alternativa de implementar um trocador de calor casco tubo para conectar as correntes que fazem a substituição do condensador da coluna ESTCOL e do refervedor da coluna MEOHCOL foi realizada nos quatro processos. Os resultados comparativos das utilidades antes e depois da integração energética foram apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Caracterização energética das correntes dos processos heterogêneos após a integração energética

	Sem destilação reativa		Com destilação reativa	
	Antes	Depois	Antes	Depois
Total de utilidades (calorias/segundo)	4,1E+8	1,46E+8	4,1E+8	1,402E+8
Utilidades quentes (calorias/segundo)	2,139E+5	1,043E+5	2,139E+5	9,855E+4
Utilidades frias (calorias/segundo)	1,961E+5	4,171E+4	1,961E+5	4,168E+4

Após a etapa de alterações de correntes, pode-se comprovar que a economia gerada nos processos foi próxima ao pré-estabelecido pelo simulador. Ou seja, a integração no processo sem destilação reativa salvou 64% de energia ao gerar alteração do fluxograma. Já a realização da destilação reativa obteve uma economia de 65%. Lembrando que a análise inicial está sendo realizada considerando os dois processos em separado. Porém, se considerar que a intensificação do processo abrange a modificação do processo reduzindo os equipamentos e gerando a integração de correntes, o processo que iniciou com o gasto de 4,1E+8 calorias/segundo e finalizou utilizando 1,402E+8 calorias/segundo, conseguiu salvar no total em torno de 65,8% de energia.

4.2.4. Viabilidade Econômica

Os investimentos estimados para os processos homogêneos sem e com a aplicação de destilação reativa e sem e com a integração energética implementada foram apresentados na Tabela 31. As Tabelas 32 e 33 são os valores referentes à receita e custos operacionais de cada rota, respectivamente.

	Investimento (10 ⁶ US\$)		
Trocador E100	Heterogêneo	Heterogêneo Destilação Reativa	
Sem	2,36	2,15	
Com	2,27	2,07	

Tabela 31 - Investimento dos processos via catálise heterogênea

Tabela 32 - Receita operacional dos processos via catálise heterogênea

	Receita (10 ⁶ US\$/ano)			
Produto	Heterogêneo	Heterogêneo Destilação Reativa		
Biodiesel	5,17	5,20		
Glicerol	0,06	0,06		
Total	5,13	5,26		

Tabela 33 - Custo operacional dos processos via catálise heterogênea

	Custo Operacional (10 ⁶ US\$/ano)			
Categoria	Heterogêneo	Heterogêneo Destilação Reativa		
Matéria-prima	2,36	2,36		
Utilidades Inicial	0,58	0,58		
Utilidades Posterior	0,38	0,38		
Total Inicial	2,94	2,94		
Total Posterior	2.74	2.74		

A análise desses dados foi realizada a partir de um processamento de 1,05 t/h de óleo de soja, o que corresponde a uma produção anual de 4.600 toneladas de biodiesel. A Tabela 31 mostra o investimento realizado para o processo via catálise heterogênea é inferior ao homogêneo e que necessita de menor investimento para o processo utilizando a destilação reativa, devido, principalmente, a redução de equipamentos do homogêneo para o heterogêneo e sem e com coluna reativa. Ambos os processos via catálise heterogênea geram a mesma receita, ou seja, há uma economia financeira quando se trata da modificação do processo para destilação reativa sem que ocorra uma diminuição da receita operacional.

Apesar da receita não sofrer alteração, a Tabela 32 mostra que todas as alterações de processo e otimização ocorre uma redução de custo, seja ela comparando entre os processos de sem para com destilação reativa ou analisando a redução de custo após a integração energética de ambos os processos. Outra análise que deve ser considerada é que o processo utilizando a destilação reativa sem integração das correntes tem um custo operacional menor que o processo sem DR com integração energética. Todas essas considerações influenciam para a análise de quem é mais viável economicamente, através do fluxo de caixa líquido, Figura 40.



Figura 40 - Fluxo de caixa atualizado acumulado processos heterogêneos

Assim como no processo homogêneo, o processo de produção do biodiesel com destilação reativa via catálise heterogênea realizado a integração de energia obteve um retorno maior financeiro, conseguindo manter o VPL positivo a partir do segundo ano após o investimento da planta. Os dados comparativos desta afirmativa encontram-se na Tabela 34.

Indicador	Heterogêneo Sem integração	Heterogêneo Com integração	Heterogêneo DR Sem integração	Heterogêneo DR Com integração
VPL (10 ⁶ US\$)	2,4	2,92	2,68	3,15
TIR (%)	24,22	26,64	26,31	28,66
TR (anos)	8	8	8	7
BEP (US\$/kg)	0,862	0,811	0,837	0,788

Tabela 34 - Indicadores econômicos para o processo heterogêneo

Diferentemente dos processos via catálise homogênea, quase todos os processos heterogêneos conseguiram um VPL positivo a partir do sétimo ano. Somente a rota economicamente menos viável, que seria a primeira antes de iniciar qualquer processo de intensificação, tem o TR no oitavo ano. Mas, se analisado com o processo homogêneo, apesar de terem um valor próximo de VPL (US\$ 2,4 milhões), o TIR é maior (24,22%). Isso se deve a redução de equipamentos do processo via catálise heterogênea, que consequentemente, reduz o valor de investimento.

Contudo, todas as vias podem ser consideradas economicamente vantajosas, dependendo dos critérios de rentabilidade adotados. Nota-se que a rota heterogênea sem integração energética é a economicamente menos viável, pois esta apresenta os menores valores de VPL (US\$ 2,4 milhões) e de TIR (12,04%) e o maior valor de tempo de retorno (8 anos) e de BEP (US\$ 0,862/kg). Esse resultado mostra que o maior número de equipamentos e utilidades torna a rota menos atraente. Os outros três processos intensificados com catálise heterogênea tiveram um tempo de retorno reduzido para 7 anos. Porém, o processo de produção do biodiesel com destilação reativa via catálise heterogênea gerou o VPL e a porcentagem TIR maiores dos demais, US\$ 3,15 milhões e 28,66%, respectivamente, e o menor valor de BEP (US\$ 0,788/kg) sendo o processo com menor custo de produção e mais viável economicamente. Isso se deve pela redução de equipamentos e utilidades ao final da intensificação de processo.

Nas Figuras 41 e 42 foram avaliados a sensibilidade nos processos heterogêneos do VPL e do TIR em relação às variações nos preços do biodiesel, respectivamente. Verifica-se que todas as rotas são muito sensíveis às variações no preço do biodiesel.


Figura 41 - Sensibilidade do VLP no preço do biodiesel via catálise heterogênea



Figura 42 - Sensibilidade do TIR no preço do biodiesel via catálise heterogênea

Avaliando os resultados, o preço do biodiesel tem forte efeito tanto pelo VPL, como o TIR. Quando ocorre variação do preço, em torno de 10%, nota-se uma queda no VPL e no TIR, gerando uma variação alta para pouca variação do preço. Porém, quando comparado entre os processos, nota-se que o processo HN sofre com o efeito desta variação mais que os demais processos, devido aos valores iniciais deste processo serem inferiores aos demais.

5 Conclusões

O presente trabalho de tese teve como objetivo simular fluxogramas de processo aplicados à produção do biodiesel via catálise homogênea e heterogênea, realizar a intensificação dos processos e finalmente concluir com uma avaliação econômica e discussão da alternativa mais atraente.

A partir da revisão da literatura, foi possível constatar que, apesar de existirem diversos estudos relacionados a produção e simulação de biodiesel, não foi encontrado trabalho correlacionando todos os componentes do óleo de soja com os procedimentos desenvolvidos neste trabalho. Estes dados experimentais e simulações foram comparados com um processo utilizando o triglicerídeo majoritário OLILI. Considerando assim uma intensificação e avaliação econômica desses processos via catálise homogênea e heterogênea.

Os fluxogramas de processos foram criados e simulados usando o modelo prescrito pelo programa Aspen Plus v.11. Comparando com os resultados experimentais do homogêneo e heterogêneo, 97,9% e 98,5%, respectivamente, encontrados na literatura e com a norma ANP, os resultados podem ser considerados satisfatórios se tratando de simulações a fim de avaliações.

Diante disto, avaliando os processos tecnicamente, foi considerado todos os componentes que estão presentes na base de dados do Aspen, a fim de corroborar a utilização do componente majoritário para os demais processos. Com isso, o processo com todos os componentes produziu 1049,55 kg/h e uma conversão de 99,8% de biodiesel. Já os dois processos base, produção de biodiesel via homogêneo (HN) e heterogênea (HeN), tiveram a capacidade de produção de biodiesel 1049,86 kg/h e 971,95 kg/h e conversão em biodiesel de 99,91% e 99,86%, respectivamente, mantendo a relação de maior produção via catálise homogênea que a heterogênea, visto que em sistemas homogêneos também há conversão de tri e diglicerídeos em ésteres, diferente do heterogêneo, sendo a heterogênea considerada uma opção pela rentabilidade e proximidade de produção e não uma maior produtividade. Os dois processos com destilação reativa, produção de biodiesel via homogêneo com destilação reativa (HeDR), demonstraram a mesma capacidade na produção de biodiesel dos seus respectivos sem a DR, citados acima, e mantiveram elevada

pureza, 99,88% e 99,86%, respectivamente, atendendo aos critérios de teor de éster, glicerol livre, monoacilglicerol, diacilglicerol, triacilglicerol, metanol e/ou etanol, viscosidade e densidade da norma ANP.

Considerando a integração energética desses quatro processos, seguindo a metodologia Pinch empregada através do Aspen Energy Analyzer, foi confirmado que existe uma quebra significativa nos consumos de utilidades em relação a todos os processos base. Consequentemente, o processo HN integrado apresentou um total de utilidades de 4,18x10⁸ calorias por segundo, gerando uma diminuição de 38,04% no consumo total em comparação ao HN base. Já o processo HDR conseguiu gerar uma diminuição de 24% no consumo, finalizando com um total de utilidades em 1,96x10⁸ calorias por segundo. Considerando os processos via catálise heterogênea, o HeN e o HeDR, obtiveram uma economia energética de 64% e 65%, gerando um total de utilidades de 1.46×10^8 e 1.40×10^8 calorias por segundo, respectivamente, considerando cada processo em sua base inicial. Porém, quando ambos os processos, homogêneo e heterogêneo, avaliam o consumo total de utilidades sem e com destilação reativa, a redução de energia passa a ser de 71,1% e 65,8%, respectivamente. E considerando a mudança de processo do homogêneo para o heterogêneo com destilação reativa integrada energeticamente, a porcentagem de energia salva chega a 79,25%. A explicação deve-se à redução de uma etapa de recuperação do catalisador homogêneo, gerando assim a economia de utilidades, além da integração entre correntes, que se mostrou ser eficaz no processo de economia de energia.

Com relação à avaliação econômica, foram determinados custos de investimentos, operacionais e as receitas geradas para cada um dos quatro processos base e os quatro processos integrados energeticamente. De posse dessas informações, foi possível determinar os indicadores econômicos e a viabilidade econômica de todos os processos. Pode-se comprovar que os processos tiveram VPL>0 e TIR>TMA, ou seja, todos os resultados se apresentaram economicamente viáveis. Porém, a rota que se mostrou mais rentável, com um VPL de US\$ 3,15 milhões, TRI de 28,66% e um TR de 7 anos foi o processo HeDR integrado. Este resultado se deve ao processo apresentar um menor gasto e investimento inicial, com isso, um menor tempo necessário de retorno. Foram também realizadas análises de sensibilidade para avaliar como possíveis mudanças no cenário econômico podem impactar a rentabilidade das rotas. Considerando o preço médio

do biodiesel o valor de 0%, quando gera a variação no preço, mesmo baixa, observa uma dependência no preço do biodiesel, levando uma variação considerável no VPL e TIR. O que ocorre principalmente, comparando os tipos de catalisadores, o efeito do VLP na catálise homogênea é mais positivo que na heterogênea, considerando o melhor resultado, de US\$ 14,79 milhões e US\$ 14,04 milhões, respectivamente; isso se deve ao investimento inicial ser inferior, demonstrando um efeito maior no valor de investimento. Porém, quando se verifica o TIR, ou seja, a taxa de juros para o valor presente das receitas ser igual ao desembolso, o valor do heterogêneo, 54%, é considerado melhor que o homogêneo, 49%, isso ocorre devido o gasto no heterogêneo ser menor, devido a redução dos equipamentos, gerando um melhor retorno.

Finalmente, este trabalho pode demonstrar que a integração energética de todos os processos estudados é viável quer do ponto de vista térmico como econômico. Mas, vale salientar que o trabalho foi submetido a um estudo totalmente baseado em simulação, exigindo assim estudos de natureza experimental, para comprovar as expressivas conversões e propriedades do biodiesel a ser produzido.

6 Sugestões

Diante das observações é importante salientar a importância quanto ao trabalho realizado para o desenvolvimento da pesquisa proposta. Porém, visivelmente, há condições a serem exploradas a fim de gerar melhorias e aprimoramentos. Dito isto, como possíveis áreas de desenvolvimento da pesquisa no futuro, algumas alternativas podem ser consideradas, como:

• Uma validação do modelo na destilação reativa, confrontando-se com dados experimentais reais. Ou seja, testes de bancada em condições similares, tendo em vista observar se a conversão quase de 100% simulada realmente faz sentido do ponto de vista físico;

• Análises de sensibilidade em relação aos parâmetros cinéticos, a fim de desenvolver um melhor método para a produção de biodiesel;

• Embora o cenário base conduza a um gasto energético superior, se consideradas possibilidades diferentes na integração, as oportunidades podem ser maiores, com a possibilidade de integração adicional de correntes entre etapas, com isso, melhorias comparativas, criando também cenários alternativos de análise;

• A implementação de etapas para minimizar o consumo de água do processo, gerando integração de processos, através do diagrama de fontes de água;

• Condições operacionais a fim de gerar um controle nos tratamentos de resíduos e etapas de neutralização;

• Predizer condições diferentes de impostos perante as análises de investimento para analisar as taxas de retorno frente ao referencial de atratividade mínima fixado;

• Considerar uma análise de sensibilidade em relação as outras variáveis do processo, como o preço do metanol, valor do óleo e/ou ao valor do investimento.

7 Referência Bibliográfica

ANDIAPPAN, V. State-Of-The-Art Review of Mathematical Optimization Approaches for Synthesis of Energy Systems. Process Integration and Optimization for Sustainability, v. 1, n. 3, p. 165–188, out. 2017.

Abdullah, S. H. Y. S., Hanapi, N. H. M., Azid, A., Umar, R., Juahir, H., Khatoon, H., & Endut, A. (2017). A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *70*(December 2016), 1040–1051. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008

Aboelazayem, O., Gadalla, M., & Saha, B. (2018). Design and simulation of an integrated process for biodiesel production from waste cooking oil using supercritical methanolysis. *Energy*, *161*, 299–307. https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.139

Albuquerque, C. E. R. de. (2010). *Transesterificação de óleo de soja utilizando catalisadores ácidos em reator micro-ondas*. Dissertação. Universidade Tiradentes.

Alibaba. (2021). High purity CAS: 109-88-6 MAGNESIUM METHOXIDE. Retrieved January 31, 2021, from https://www.alibaba.com/productdetail/High-purity-CAS-109-88-

6_60777887486.html?spm=a2700.7724857.normal_offer.d_title.1d0b51dfi 331cj&s=p&fullFirstScreen=true

Alvarenga, B. M., & Soares, M. A. (2010). Potencialidade de produção de biodiesel por óleos e gorduras residuais na cidade de Itabira-MG. *Revista Ceres*, 57(6), 721–729. https://doi.org/10.1590/S0034-737X2010000600004

ANP, (2014). Ranp 45 - 2014. Retrieved from http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resolanp/2012/dezembro&item=ranp-45--2012

ANP, A. N. D. P. (2020). 77° Leilão de Biodiesel da ANP negocia 1,18 bilhão de litros. Retrieved February 8, 2021, from https://www.gov.br/anp/pt-

br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/77o-leilao-debiodiesel-da-anp-negocia-1-18-bilhao-de-litros

Aparecida, R., Aparecida, V., Domingos, C. A., Pereira, D. D., Cardoso, L.
D. S., Teodoro, R. A., & Castro, V. A. De. (2012). Biodiesel – proposta de um combustível alternativo biodiesel, 134–178.

Araujo, D. M. (2015). Estudo do comportamento catalítico da reação de esterificação do ácido acético com 2-butoxietanol usando o catalisador ácido dodecafosfotúngstico estudo do comportamento catalítico da reação de esterificação do ácido acético com 2-butoxietanol usando o Ca. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

AspenTech. (2008). Aspen Plus Biodiesel Model. *Components*, 1–9. Retrieved from http://www.aspentech.com

Athar, M., & Zaidi, S. (2020). A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(6), 104523. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104523

Barnwal, B. K., & Sharma, M. P. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *9*(4), 363–378. https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.007

Biodieselbr. (2019). O que é biodiesel? Retrieved from https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel

Boon-anuwat, N., Kiatkittipong, W., Aiouache, F., & Assabumrungrat, S. (2015). Process design of continuous biodiesel production by reactive distillation: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *92*, 33–44. https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.025

Bueno, L. N. (2019). Síntese e caracterização de catalisador heterogêneo para produção de biodiesel. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Calvalcante, P. M. M., da Silva, R. L., de Freitas, J. J., de Freitas, J. C. R., & de Freitas Filho, J. R. (2015). Proposta de preparação e caracterização

de ésteres: Um experimento de análise orgânica na graduação. *Educacion Quimica*, *26*(4), 319–329. https://doi.org/10.1016/j.eq.2015.07.003

Canakci, M. (2005). Performance and emissions characteristics of biodiesel from soybean oil. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 219(7), 915–922. https://doi.org/10.1243/095440705X28736

ChemicalAid. (2020). Equação de neutralização do NaOH. Retrieved February 2, 2021, from https://pt.intl.chemicalaid.com/tools/equationbalancer.php?equation=NaO H+%2B+H3PO4+%3D+Na3PO4+%2B+H2O

Costa, P. P. K. G. (2011). Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. *Embrapa*, 07, 26. Retrieved from www.cnpae.embrapa.br

DHOLE, V. R.; LINNHOFF, B. Total Site Targets for Fuel, Co-Generation, Emissions, and Cooling. Computers & Chemical Engineering, v. 17, p. S101–S109, jan. 1993.

Farias, A., Santana, J. S. De, Silva, J., & Silva, A. O. (2010). Lubricidade do combustível diesel e dos biocombustíveis de soja lubricidade do combustível diesel e dos biocombustíveis de soja b20 e b100. In *VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/304023668

FERNANDES, R., de OLIVEIRA, C. R., MARTINS, M. I., CARDOSO, V. L.,
& REIS, M. H. M. (2015). Produção de biodiesel por catálise heterogênea usando óxido misto CaO-CeO2 como catalisador. https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2015-084-32173-263088

Filho, E. E. X. G. (2019). Otimização energética não paramétrica de uma planta de biodiesel via tecnologia pinch. UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO. Retrieved from http://hdl.handle.net/123456789/4330

Firestone, D. (2013). *Physical and Chemical Characteristics of Oils*, *Fats*, *and Waxes* (Third).

Foroutan, R., Mohammadi, R., Razeghi, J., & Ramavandi, B. (2021).

Biodiesel production from edible oils using algal biochar/CaO/K2CO3 as a heterogeneous and recyclable catalyst. *Renewable Energy*, *168*, 1207–1216. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.094

FURUTA, S., MATSUHASHI, H., & ARATA, K. (2006). Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. *Biomass and Bioenergy*, *30*(10), 870–873. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.10.010

Garcia, C. (2006). Vegetable oil transesterification, 136.

Garcia, C. M., Teixeira, S., Marciniuk, L. L., & Schuchardt, U. (2008). Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technology*, *99*(14), 6608–6613. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.092

Garg, N. (2019). *Phenomena-based Process Synthesis-Intensification*. Technical University of Denmark. Retrieved from https://orbit.dtu.dk/en/publications/phenomena-based-process-synthesis-intensification

Gholipour Zanjani, N., Kamran Pirzaman, A., & Yazdanian, E. (2020). Biodiesel production in the presence of heterogeneous catalyst of alumina: Study of kinetics and thermodynamics. *International Journal of Chemical Kinetics*, *52*(7), 472–484. https://doi.org/10.1002/kin.21363

Goh, B. H. H., Ong, H. C., Cheah, M. Y., Chen, W. H., Yu, K. L., & Mahlia, T. M. I. (2019). Sustainability of direct biodiesel synthesis from microalgae biomass: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *107*(May 2018), 59–74. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.012

Gupta, J., Agarwal, M., & Dalai, A. K. (2020). An overview on the recent advancements of sustainable heterogeneous catalysts and prominent continuous reactor for biodiesel production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 88, 58–77. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.05.012

Huang, K., Xu, Q.-L., Zhang, S.-P., Ren, Z.-W., & Yan, Y.-J. (2009). Multi-Step Controlled Kinetics of the Transesterification of Crude Soybean Oil with Methanol by Mg(OCH 3) 2. *Chemical Engineering & Technology*, 32(10), 1595–1604. https://doi.org/10.1002/ceat.200900089

Jamal, Y., Rabie, A., & Boulanger, B. O. (2015). Determination of methanolysis rate constants for low and high fatty acid oils using heterogeneous surface reaction kinetic models. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *114*(1), 63–74. https://doi.org/10.1007/s11144-014-0780-5

Joshi, H., Moser, B. R., Toler, J., & Walker, T. (2010). Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters. *Biomass and Bioenergy*, *34*(1), 14–20. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.006

Keil, F. J. (2018). Process intensification. *Reviews in Chemical Engineering*, *34*(2), 135–200. https://doi.org/10.1515/revce-2017-0085

Knothe, G., & Razon, L. F. (2017). Biodiesel fuels. Progress in Energy andCombustionScience,58,36–59.https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001

Kouzu, M., Fujimori, A., Fukakusa, R. ta, Satomi, N., & Yahagi, S. (2018). Continuous production of biodiesel by the CaO-catalyzed transesterification operated with continuously stirred tank reactor. *Fuel Processing Technology*, *181*(August), 311–317. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.008

Kuramochi, H., Maeda, K., Kato, S., Osako, M., Nakamura, K., & Sakai, S. ichi. (2009). Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel. *Fuel*, *88*(8), 1472–1477. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.017

Likozar, B., & Levec, J. (2014). Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: Experimental and modeling based on fatty acid composition. *Fuel Processing Technology*, *122*, 30–41. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.017

Lukić, I., Kesić, Ž., Maksimović, S., Zdujić, M., Liu, H., Krstić, J., & Skala, D.

(2013). Kinetics of sunflower and used vegetable oil methanolysis catalyzed by CaO·ZnO. *Fuel*, *113*, 367–378. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.093

Manaf, I. S. A., Embong, N. H., Khazaai, S. N. M., Rahim, M. H. A., Yusoff,
M. M., Lee, K. T., & Maniam, G. P. (2019). A review for key challenges of
the development of biodiesel industry. *Energy Conversion and Management*, 185(November 2018), 508–517.
https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.02.019

Mansir, N., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., & Lokman, I. M. (2017). Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management*, 141, 171–182. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037

Marinković, D. M., Stanković, M. V., Veličković, A. V., Avramović, J. M., Miladinović, M. R., Stamenković, O. O., ... Jovanović, D. M. (2016). Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.007

Marulanda, V. F. (2012). Biodiesel production by supercritical methanol transesterification: Process simulation and potential environmental impact assessment. *Journal of Cleaner Production*, 33, 109–116. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.04.022

Molaei Dehkordi, A., & Ghasemi, M. (2012). Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts. *Fuel Processing Technology*, *97*, 45–51. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.010

Nakkash, N., & Al-Karkhi, S. (2014). Simulation of Batch Reactive Distillation for Biodiesel Production \nfrom Oleic Acid Esterification, *15*(1), 9–21. Retrieved from http://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&ald=86331

Nan, Y., Liu, J., Lin, R., & Tavlarides, L. L. (2015). Production of biodiesel from microalgae oil (Chlorella protothecoides) by non-catalytic

transesterification in supercritical methanol and ethanol: Process optimization. *Journal of Supercritical Fluids*. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.08.025

Narváez, P. C., Rincón, S. M., & Sánchez, F. J. (2007). Kinetics of palm oil methanolysis. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, *84*(10), 971–977. https://doi.org/10.1007/s11746-007-1120-y

NEWS, O. (2019). Investimento em energias renováveis supera US\$ 288 bilhões e ultrapassa combustíveis fósseis. Retrieved February 3, 2021, from https://news.un.org/pt/story/2019/06/1677011

Nigam, P. S., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(1), 52–68. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.01.003

Noureddini, H., & Zhu, D. (1997). Noureddini1997, 74(11), 1457–1463.

Oliveira, L. C. (2015). *Transesterificação de óleo de soja utilizando catalisadores heterogêneos ácidos*. Universidade de são paulo.

Poddar, T., Jagannath, A., & Almansoori, A. (2017). Use of reactive distillation in biodiesel production: A simulation-based comparison of energy requirements and profitability indicators. *Applied Energy*, *185*, 985–997. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.054

Qi, D. H., Geng, L. M., Chen, H., Bian, Y. Z., Liu, J., & Ren, X. C. (2009). Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil. *Renewable Energy*, *34*(12), 2706–2713. https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.05.004

Quelhas, T. J. S. da S. dos S. (2015). *Otimização Energética em Processos de Produção de Biodiesel*. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

RELVAS, Susana et al. (2002). *Integração de Processos: Uma metodologia de optimização energética e ambiental*. Setubal, Portugal: Polarpress, Lda.

Sajjadi, B., Raman, A. A. A., & Arandiyan, H. (2016). A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renewable and*

 Sustainable
 Energy
 Reviews,
 63,
 62–92.

 https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.035

Sánchez, E., Ojeda, K., El-Halwagi, M., & Kafarov, V. (2011). Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: Pinch analysis of heat integration. *Chemical Engineering Journal*, *176–177*, 211–216. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.001

Secco, W., Silva, C. Da, Awadallak, J., & Silva, E. A. da. (2017). Transesterificação do Óleo de Frango Empregando Diferentes Catalisadores. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, 38(1), 3. https://doi.org/10.5433/1679-0375.2017v38n1p3

Shan, R., Lu, L., Shi, Y., Yuan, H., & Shi, J. (2018). Catalysts from renewable resources for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, *178*(July), 277–289. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.032

Silva, R. V. P. (2018). Avaliação técnica, econômica e ambiental de biorrefinarias para produção de biodiesel e coprodutos via transesterificação de óleo de fritura residual. Universidade Federal da Bahia. https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201

Steffen, Vi. (2010). *Modelagem e simulação de colunas de destilação reativa*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Retrieved from http://tede.unioeste.br/handle/tede/1888

SORIN, M.; HAMMACHE, A.; DIALLO, O. Exergy Based Approach for Process Synthesis. Energy, v. 25, n. 2, p. 105–129, fev. 2000.

Tan, K. T., & Ang, G. T. (2019). *Recent Trends and Advances in Glycerol-Free Biodiesel Production. Advanced Bioprocessing for Alternative Fuels, Biobased Chemicals, and Bioproducts.* Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817941-3.00008-5

Thoai, D. N., Tongurai, C., Prasertsit, K., & Kumar, A. (2019). Review onbiodiesel production by two-step catalytic conversion. *Biocatalysis and*AgriculturalBiotechnology,18(January),101023.https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101023

Tran, D.-T., Chang, J.-S., & Lee, D.-J. (2017). Recent insights into continuous-flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes. *Applied Energy*, *185*, 376–409. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.006

Trejo-Zárraga, F., Hernández-Loyo, F. de J., Chavarría-Hernández, J. C., & Sotelo-Boyás, R. (2018). Kinetics of Transesterification Processes for Biodiesel Production. *Biofuels - State of Development*. https://doi.org/10.5772/intechopen.75927

Viana, S. M., & Sousa, M. N. (2012). Produção de biodiesel através heterogênea com óxido de cálcio.

Xiao, Y., Li, H., Xiao, G., Gao, L., & Pan, X. (2013). Simulation of the catalytic reactive distillation process for biodiesel production via transesterification. *ICMREE 2013 - Proceedings: 2013 International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment*, *1*, 196–199. https://doi.org/10.1109/ICMREE.2013.6893646

Yun, H., Wang, M., Feng, W., & Tan, T. (2013). Process simulation and energy optimization of the enzyme-catalyzed biodiesel production. *Energy*, *54*, 84–96. https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.002

YORO, K. O. et al. A Review on Heat and Mass Integration Techniques for Energy and Material Minimization during CO2 Capture. International Journal of Energy and Environmental Engineering, v. 10, n. 3, p. 367–387, set. 2019.

Zahan, K. A., & Kano, M. (2019). Technological progress in biodiesel production: An overview on different types of reactors. *Energy Procedia*, *156*(September 2018), 452–457. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.086

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	
Aspecto	-	LII (1) (2)	
Massa específica a 20º C	kg/m³	850 a 900	
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	
Teor de éster, mín	% massa	96,5	
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	
Número Cetano (6)	-	Anotar	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	hora	12	

Apêndice 1 - Especificação do Biodiesel de acordo com a Norma ANP

Legenda:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no

Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1° de novembro de 2014. (Revogada pela Resolução n° 798, de 1.8.2019 - DOU 2.8.2019 - Efeitos a partir de 1.9.2019) (13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EM 12662:2008)

Matéria prima	Óleo de soja
Glicerídeos	Fração mássica
POS	0,60
SOS	0,20
РРО	0,65
POO	2,75
SOO	1,10
PPLI	2,00
PSLI	2,70
SSLI	0,90
000	2,35
PLIO	7,90
SOLI	3,00
OOLI	9,05
PLILI	5,52
SLILI	4,50
OLILI	20,95
LILILI	19,10
AOO	0,50
PBLI	0,40
LnLIO	4,25
LnOP	0,30
LnOO	0,60
LnLILI	8,00
LnLIP	3,05
LnLIS	2,30
LnLnLI	2,70
LnLnP	0,10
LnLnS	0,10
LnLnO	0,40

Apêndice 2 - Composição completa de triglicerídeos no óleo de soja

Apêndice 3 - Dados experimentais para produção do biodiesel utilizando catalisador heterogêneo

AUTOR ANO	ÓLEO	ÁLCOOL	CATALISADOR	Razão molar	QUANTIDADE DE CATALISADOR	TEMPERATURA	TEMPO DE REAÇÃO	RENDIMENTO
(FURUTA,			Tungstated zirconia- alumina (WZA)					>80%
	Ólao da soia	Matanal	TiO ₂ /ZrO ₂	40.1/(11.(1	1 a de catalisador	250 °C	20 horas	~ 97%
ARATA, 2006)	Oleo de soja	Wietanoi	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	40.1/aic001.0ie0	4 g ue catalisadoi	250 °C	20 noras	~ 98%
,,			K ₂ O/ZrO ₂					>20%
(ALBUQUERQUE, 2010)	Óleo de soja	Matanal	Titânia sulfatada (TiO ₂ /SO ₄)	20:1/610001:6100	5% m/m de óleo	200 °C	60 min	49,80%
			Zircônia sulfatada (ZrO ₂ /SO ₄)	20.1/aicooi.oieo	5% m/m de oleo	200 C	00 11111	37,10%
			Ca/Zr					
				1:30/óleo:álcool	5% m/m de óleo			~ 89%
					10% m/m de óleo			~ 90%
	Óleo de				15% em massa			~ 92%
& GHASEMI 2012)	cozinha	Metanol		1:15/óleo:álcool				~ 63%
<i>w</i> officient, 2012)	residual		Ca.Zr-0,5	1:30/óleo:álcool	5% m/m de óleo	65 °C	2 horas	~ 88%
				1:60/óleo:álcool				~ 90%
				1:15/óleo:álcool				~ 77%
				1:30/óleo:álcool	10% m/m de óleo			~ 91%
				1:60/óleo:álcool				92,10%
(FERNANDES et al., 2015)	óleo de soja	Metanol	CeO.CaO	20:1/alcool:óleo	4% m/m	64 °C	2,4,6,8,10 hrs	máximo 85,8%

OLIVEIRA, 2015			Óxido de titânio sulfatado (L1)	13:1/etanol:óleo	10% m/m de óleo			89,60%
	Óleo de soja	Etanol	Óxido de titânio sulfatado (L2)			200 °C	60 min	97,60%
			Sulfato de ferro (III)					88,00%
							2 horas	56,70%
							4 horas	63,30%

Apêndice 4 - Métodos de cálculo da estimativa da viscosidade cinemática

O método de cálculo da estimativa da viscosidade tem a capacidade calcular a viscosidade em correlações disponíveis na literatura de modo que pode calcular através de três métodos, dependendo da disponibilidade dos parâmetros:

- Andrade
- DIPPR liquid viscosity
- IK-CAPE

Para mistura a equação que rege a viscosidade é representada por:

$$\ln \eta^{l} = \sum_{i} x_{i} \ln \eta_{i}^{*,l} + \sum_{i} \sum_{j} \left(k_{ij} x_{i} x_{j} + m_{ij} x_{i}^{2} x_{j}^{2} \right)$$

Onde:

$$k_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$$
$$m_{ij} = c_{ij} + \frac{d_{ij}}{T}$$

O termo $\eta_i^{*'}$ pode ser calculado pelos três métodos listados anteriormente através das equações abaixo:

Andrade

$$\ln \eta_i^{*,l} = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln T \text{ for } T_l \le T \le T_h$$

Este método depende da presença de parâmetros presentes no "PCES" que devem ser introduzidos manualmente ou personalizados pelo usuário.

• DIPPR liquid viscosity

$$\ln \eta_i^{*,i} = C_{1i} + C_{2i} / T + C_{3i} \ln T + C_{4i} T^{C_{5i}} \text{ for } C_{6i} \le T \le C_{7i}$$

Este método é o padrão de cálculo, se faltar parâmetros do "DIPPR" ele calculara pelo Andrade.

• IK-CAPE

$$\eta_i^{*,i} = C_{1i} \exp\left(\frac{C_{2i}}{T}\right) + C_{3i} \text{ for } C_{4i} \le T \le C_{5i}$$

O IK-CAPE, depende da presença do parâmetro "MULIKC" estar disponível, se sim ele calculara por este método ao invés dos anteriores.

Apêndice 5 - Caracterização dos dados operacionais dos processos

Os dados operacionais introduzidos na simulação dos equipamentos utilizados nos processos homogêneo e heterogêneo, com todas as variações podem ser consultados nas tabelas a seguir.

		U				
Trocadores	HX1	HX3	HX4	HX5	HX6	HX7
Pressão de funcionamento (bar)	4	1	1	1	1	1
Temperatura exigida (°C)	60	25	100	25	25	25
Calor fornecido/retirado (kW)	5.94	501.73	121.33	20.86	21.07	9.96
Vazão aquecida/resfriada (kg/h)	1122.86	1049.54	72.86	10.10	103.00	369.29
Reatores/Outros	REACTOR	NEUTR	WASHCOL	FILTER		
Тіро	Reator agitado					
Reação	equilíbrio	equilíbrio	Líquido- líquido			
Temperatura de (°C)	60	50	72,79	75		
Pressão (bar)	4	1.1	1	1		
Energia Necessária (kW)	112.24	9.72		12.72		
Número de estágios			20			
Bombas	PUMP1	PUMP2	PUMP3			
Тіро	Centrífuga	Centrífuga	Centrífuga			
Pressão de entrada (bar)	1.0	1.0	1.0			
Pressão de saída (bar)	4.0	4.0	1.1			
Eficiência	0.3	0.3	0.3			
Consumo de energia (kW)	0.1368	0.3336	0.0167			
Vazão bombeada (kg/h)	395.60	1122.86	1518.46			
NPSH disponível (kJ/kg)	0.0991	0.1054	0.0007			
Colunas de destilação	MEOHCOL	GLYCRCOL	ESTCOL			
Тіро	equilíbrio	equilíbrio	equilíbrio			
Número de estágios	7	5	6			

Tabela 4.1 - Especificação de equipamento processo homogêneo com composição total de

triglicerídeos.

Pressão do condensador (bar)	1	0,4	1	
Pressão do refervedor (bar)	1	0,5	1	
Tipo de condensador	Total	Total	Parcial	
Razão de refluxo	20	2	0.6	

Tabela 4.2 – Especificação de equipamento processo homogêneo com a composição OLILI.

Trocadores	HX1	HX3	HX4	HX5	HX6	HX7
Pressão de funcionamento (bar)	4	1	1	1	1	1
Temperatura exigida (°C)	60	25	100	25	25	25
Calor fornecido/retirado (kW)	19,05	147,16	13,04	4,27	16,86	9,97
Vazão aquecida/resfriada (kg/h)	1120,67	1049,86	70,67	9,53	103,00	369,55
Reatores/Outros	REACTOR	NEUTR	WASHCOL	FILTER		
Tipo	Reator agitado					
Reação	equilíbrio	equilíbrio	Líquido-líquido			
Temperatura de (°C)	60	50	73	75		
Pressão (bar)	4	1,1	1	1		
Energia Necessária (kW)	39,55	9,68		12,35		
Número de estágios			20			
Bombas	PUMP1	PUMP2	PUMP3			
Тіро	Centrífuga	Centrífuga	Centrífuga			
Pressão de entrada (bar)	1,0	1,0	1,0			
Pressão de saída (bar)	4,0	4,0	1,1			
Eficiência	0,3	0,3	0,3			
Consumo de energia (kW)	0,1368	0,3411	0,022			
Vazão bombeada (kg/h)	395,60	1120,67	1516,27			
NPSH disponível (kJ/kg)	0,0991	0,1080	0,0007			
Colunas de destilação	MEOHCOL	GLYCRCOL	ESTCOL			
Tipo	equilíbrio	equilíbrio	equilíbrio			
Número de estágios	7	5	6			
Pressão do condensador (bar)	1	0,4	1			
Pressão do refervedor (bar)	1	0,5	1			
Tipo de condensador	Total	Total	Parcial			
Razão de refluxo	20	2	0,6			

HX1	НХ3	HX4	HX5	HX6	HX7	ESTCR EB	E100
							Casco e Tubo
4	1	1	1	1	1	1	1
60	25	100	25	25	25		
19,05	147,16	13,04	4,27	16,86	9,97	425,88	125,60
1120,67	1049,86	70,67	9,53	103,00	369,55	5693,47	2884,94/1730,41
REACTOR	NEUTR	WASHCOL	FILTE R				
Reator agitado							
equilíbrio	equilíbrio	Líquido-líquido					
60	50	73	75				
4	1,1	1	1				
39,55	9,68		12,35				
		20					
PUMP1	PUMP2	PUMP3					
Centrífuga	Centrífuga	Centrífuga	-				
1,0	1,0	1,0					
4,0	4,0	1,1					
0,3	0,3	0,3					
0,0667	0,3422	0,0144					
200,00	1129,09	1329,08					
0,0956	0,1075	0,0029					
	HX1 4 60 19,05 1120,67 REACTOR Reator agitado equilíbrio 60 4 39,55 PUMP1 Centrífuga 1,0 4,0 0,3 0,0667 200,00 0,0956	HX1 HX3 4 1 60 25 19,05 147,16 1120,67 1049,86 REACTOR NEUTR Reator agitado equilíbrio equilíbrio 60 50 4 1,1 39,55 9,68 PUMP1 PUMP2 Centrífuga Centrífuga 1,0 1,0 4,0 4,0 0,3 0,3 0,0667 0,3422 200,00 1129,09 0,0956 0,1075	HX1HX3HX4411602510019,05147,1613,041120,671049,8670,67REACTORNEUTRWASHCOLReator agitadoequilíbrioequilíbrioLíquido-líquido60507341,1139,559,6820PUMP1PUMP2PUMP3CentrífugaCentrífugaCentrífuga1,01,01,04,04,01,10,30,30,30,06670,34220,0144200,001129,091329,080,09560,10750,0029	HX1 HX3 HX4 HX5 4 1 1 1 60 25 100 25 19,05 147,16 13,04 4,27 1120,67 1049,86 70,67 9,53 REACTOR NEUTR WASHCOL FILTE R Reator agitado equilíbrio equilíbrio Líquido-líquido 60 50 73 75 4 1,1 1 1 39,55 9,68 12,35 - 20 PUMP1 PUMP2 PUMP3 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 4,0 4,0 1,1 0,3 0,3 0,3 0,0667 0,3422 0,0144 200,00 1129,09 1329,08	HX1HX3HX4HX5HX6411116025100252519,05147,1613,044,2716,861120,671049,8670,679,53103,00REACTORNEUTRWASHCOLFILTE RReator agitadoequilíbrioequilíbrioLíquido-líquido60507375-41,11139,559,6812,3520PUMP1PUMP2PUMP3-1,01,01,0-4,04,01,1-0,30,30,30,30,06670,34220,0144-20,0001129,091329,08-0,09560,10750,0029-	HX1HX3HX4HX5HX6HX7411111602510025252519,05147,1613,044,2716,869,971120,671049,8670,679,53103,00369,55REACTORNEUTRWASHCOLFILTE RFUTE RFUReator agitadoequilíbrioequilíbrioLíquido-líquido60507375-41,11139,559,6812,3520PUMP1PUMP2PUMP31,01,01,04,04,01,10,30,30,30,06670,34220,0144200,001129,091329,080,09560,10750,0029	HX1HX3HX4HX5HX6HX7ESTCR EB4111111602510025252519,05147,1613,044,2716,869,97425,881120,671049,8670,679,53103,00369,555693,47REACTORNEUTRWASHCOL $RLTE$ RequilfbrioequilfbrioLíquido-líquido6005073756005073756050737572099,559,6812,3572090,011,0 <td< th=""></td<>

Tabela 4.3 – Especificação de equipamento processo homogêneo com a composição OLILI com integração energética.

Colunas de destilação	MEOHCOL	GLYCRCO L	ESTCOL	
Тіро	equilíbrio	equilíbrio	equilíbrio	_
Número de estágios	7	5	6	
Pressão do condensador (bar)	1	0,4	1	
Pressão do refervedor (bar)	1	0,5	1	
Tipo de condensador	Total	Total	Parcial	
Razão de refluxo	20	2	0,6	

Trocadores	HX1 HX3 HX4		HX4	HX5	HX6	HX7
Pressão de	4	1	1	1	1	1
Temperatura exigida	60	25	100	25	25	25
(°C)	00	23	100		25	23
fornecido/retirado (kW)	20,07	147,13	5,42	4,55	16,86	9,95
Vazão aquecida/resfriada (kg/h)	1078,05	1049,53	28,05	10,18	103,00	369,23
Reatores/Outros	NEUTR	WASHCOL	FILTER			
Tipo						
Reação	Equilíbrio	Líquido- líquido				
Temperatura de (°C)	50	73	75			
Pressão (bar)	1,1	1	1			
Energia Necessária (kW)	12,72		12,34	12,34		
Número de estágios		20				
Bombas	PUMP1	PUMP2	PUMP3			
Тіро	Centrífuga	Centrífuga	Centrífuga			
Pressão de entrada (bar)	1,0	1,0	1,0			
Pressão de saída (bar)	4,0	4,0	1,5			
Eficiência	0,3	0,3	0,5			
Consumo de energia (kW)	0,1368	0,3273	0,5270			
Vazão bombeada (kg/h)	395,60	1078,05	1473,65			
NPSH disponível (kJ/kg)	0,0991	0,1077	0,0133			
Colunas de destilação	MEOHCOL	GLYCRCOL	ESTCOL			
Тіро	equilíbrio	equilíbrio	equilíbrio			
Número de estágios	7	5	6			
Pressão do condensador (bar)	1	0,4	1			
Pressão do refervedor (bar)	1	0,5	1			
Tipo de condensador	Total	Total	Parcial			
Razão de refluxo	1	2	0,6			

Tabela 4.4 – Especificação de equipamento processo homogêneo destilação reativa.

Tabala 1.5 Est	nacificaci	ing ab ag	inamonto	nrocasso	homogânao	destilação	reative com	integração
1 a 0 c 1 a + .5 - L s	peenneaça	ao ue equ	ipamento	processo	nomogeneo	uestnação	icativa com	megração

		Ĩ	5 1 1	energétie	ca.		3	C	3
Т	rocadores	HX1	HX3	HX4	HX5	HX6	HX7	ESTCREB	E100
	Tipo								Casco e Tubo
F fun	Pressão de cionamento (bar)	4	1	1	1	1	1	1	1
Te ex	emperatura kigida (°C)	60	25	100	25	25	25		
forne	Calor ecido/retirado (kW)	20,07	147,13	5,42	4,55	16,86	9,95	359,08	189,16
aque	Vazão cida/resfriada (kg/h)	1078,05	1049,53	28,05	10,18	103,00	369,23	5358,49	1699,53/1437,08
Rea	tores/Outros	NEUTR	WASHCOL	FILTER					
	Тіро								
	Reação	equilíbrio	Líquido- líquido						
Ten	peratura de (°C)	50		75					
CA	ssão (bar)	1,1	1	1					
12884/	Energia ssária (kW)	12,72		12,34					
al N° 16.	ímero de estágios		20						
) Digital	Bombas	PUMP1	PUMP2	PUMP3					
cação	Tipo	Centrífuga	Centrífuga	Centrífuga					
Certifi	ressão de rada (bar)	1,0	1,0	1,0					
-Rio -	são de saída (bar)	4,0	4,0	1,5					
PUC	ficiência	0,3	0,3	0,5					
Co en	onsumo de ergia (kW)	0,1368	0,3273	0,5270					
Vaza	ao bombeada (kg/h)	395,60	1078,05	1473,65					
NPS	H disponivel (kJ/kg)	0,0991	0,1077	0,0133					
	John and a								
((lestilação	MEOHCOL	GLYCRCOL	ESTCOL					
	Tipo	equilíbrio	equilíbrio	equilíbrio					
N	umero de estágios	7	5	6					
P cond	ressão do ensador (bar)	1	0,4	1					
P refe	ressão do rvedor (bar)	1	0,5	1					
со	Tipo de ndensador	Total	Total	Parcial					

Razão de refluxo120,6					
	Razão de refluxo	1	2	0,6	

Trocadores	HX1	HX3	HX4	HX5	HX6
Pressão de funcionamento (bar)	4	1	1	1	1
Temperatura exigida (°C)	60	25	25	25	25
Calor fornecido/retirado (kW)	20,76	136,46	6,15	24,21	6,81
Vazão aquecida/resfriada (kg/h)	1050,00	971,95	31,13	84,11	165,30
Reatores/Outros	REACTOR	3FLSH			
Тіро	Reator agitado				
Reação	Equilíbrio				
Temperatura de (°C)	60	80			
Pressão (bar)	4	1			
Energia Necessária (kW)	39,31	50,79			
Bombas	PUMP1	PUMP2			
Тіро	Centrífuga	Centrífuga			
Pressão de entrada (bar)	1,0	1,0			
Pressão de saída (bar)	4,0	4,0			
Eficiência	0,3	0,3			
Consumo de energia (kW)	0,1234	0,3185			
Vazão bombeada (kg/h)	345,60	1050,00			
NPSH disponível (kJ/kg)	0,1053	0,1076			
Colunas de destilação	MEOHCOL	ESTCOL			
Тіро	equilíbrio	equilíbrio			
Número de estágios	7	5			
Pressão do condensador (bar)	1	0,5			
Pressão do refervedor (bar)	1	0,5			
Tipo de condensador	Total	Parcial			
Razão de refluxo	20	0,6			

Tabela 4.6 – Especificação de equipamento processo heterogêneo.

_	Trocadores	HX1	HX3	HX4	HX5	HX6	ESTCREB	E100
-	Tipo							Casco e tubo
-	Pressão de funcionamento (bar)	4	1	1	1	1	0,5	1
_	Temperatura exigida (°C)	60	25	25	25	25	320	214,21
	Calor fornecido/retirado (kW)	20,76	136,46	6,15	24,21	6,81	324,65	197,62
-	Vazão aquecida/resfriada (kg/h)	1050,00	971,95	31,13	84,11	165,30	4918,09	2884,16/1822,07
-	Reatores/Outros	REACTOR	3FLSH					
•	Tipo	Reator	51 2511					
-	Reacão	Equilíbrio						
-	Temperatura de	60	80					
-	Pressão (bar)	4	1					
-	Energia Necessária (kW)	39,31	50,79					
84/C								
61288	Bombas	PUMP1	PUMP2					
√° 16	Тіро	Centrífuga	Centrífuga					
igital l	Pressão de entrada (bar)	1,0	1,0					
o - Certificação D	Pressão de saída (bar)	4,0	4,0					
	Eficiência	0,3	0,3					
	Consumo de energia (kW)	0,1234	0,3185					
UC-Ri	Vazão bombeada (kg/h)	345,60	1050,00					
P.	NPSH disponível (kJ/kg)	0,1053	0,1076					
_	Colunas de destilação	MEOHCOL	ESTCOL					
	Тіро	equilíbrio	equilíbrio					
-	Número de estágios	7	5					
-	Pressão do	1	0,5					

1

Total

20

0,5

Parcial

0,6

condensador (bar) Pressão do

refervedor (bar) Tipo de

condensador Razão de refluxo

Tabela 4.7 - Especificação de equipamento processo heterogêneo com integração energética.

Trocadores	HX1	HX3	HX4	HX5	HX6
Pressão de funcionamento (bar)	4	1	1	1	1
Temperatura exigida (°C)	60	25	25	25	25
Calor fornecido/retirado (kW)	20,76	136,77	5,60	24,30	6,86
Vazão aquecida/resfriada (kg/h)	1050,00	974,10	28,83	84,42	166,56
Reatores/Outros	3FLSH				
Reação					
Temperatura de (°C)	80				
Pressão (bar)	1				
Energia Necessária (kW)	50,31				
Bombas	PUMP1	PUMP2			
Тіро	Centrífuga	Centrífuga			
Pressão de entrada (bar)	1,0	1,0			
Pressão de saída (bar)	4,0	4,0			
Eficiência	0,3	0,3			
Consumo de energia (kW)	0,1234	0,3185			
Vazão bombeada (kg/h)	345,60	1050,00			
NPSH disponível (kJ/kg)	0,1053	0,1076			
Colunas de destilação	MEOHCOL	ESTCOL			
Тіро	equilíbrio	equilíbrio			
Número de estágios	7	5			
Pressão do condensador (bar)	1	0,5			
Pressão do refervedor (bar)	1	0,5			
Tipo de condensador	Total	Parcial			
Razão de refluxo	20	0,6			

Tabela 4.8 – Especificação de equipamento processo heterogêneo com destilação reativa.

		Ο,	U				
Trocadores	HX1	HX3	HX4	HX5	HX6	ESTCREB	E100
Tipo							Casco e Tubo
Pressão de funcionamento (bar)	4	1	1	1	1	0,5	1
Temperatura exigida (°C)	60	25	25	25	25	320	214,54
Calor fornecido/retirado (kW)	20,76	136,77	5,60	24,30	6,86	340,55	197,62
Vazão aquecida/resfriada (kg/h)	1050,00	974,10	28,83	84,42	166,56	5200,81	3012,91/1826,49
Reatores/Outros	3FLSH						
Тіро							
Reação							
Temperatura de (°C)	80						
Pressão (bar)	1						
Energia Necessária (kW)	50,31						
Bombas	PUMP1	PUMP2					
Tipo	Centrífuga	Centrífuga					
Pressão de entrada (bar)	1,0	1,0					
Pressão de saída (bar)	4,0	4,0					
Eficiência	0,3	0,3					
Consumo de energia (kW)	0,1234	0,3185					
Vazão bombeada (kg/h)	345,60	1050,00					
NPSH disponível (kJ/kg)	0,1053	0,1076					
Colunas de destilação	MEOHCOL	ESTCOL					
Tipo	equilíbrio	equilíbrio					
Número de estágios	7	5					
Pressão do condensador (bar)	1	0,5					
Pressão do refervedor (bar)	1	0,5					
Tipo de condensador	Total	Parcial					
Razão de refluxo	20	0,6					

integração energética.