



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA



PROJETO AUXILIADO POR
COMPUTADOR DE PROCESSOS
INDUSTRIAIS SUSTENTÁVEIS E
SEGUROS USANDO SIMULADOR DE
PROCESSOS

Ricardo Vieira Gonçalves
Uberlândia
2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA



PROJETO AUXILIADO POR COMPUTADOR DE PROCESSOS INDUSTRIAIS SUSTENTÁVEIS E SEGUROS USANDO SIMULADOR DE PROCESSOS

Ricardo Vieira Gonçalves

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos.

*Uberlândia
2015*

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

G635p
2015 Gonçalves, Ricardo Vieira, 1985-
Projeto auxiliado por computador de processos industriais sustentáveis e seguros usando simulador de processos [recurso eletrônico] / Ricardo Vieira Gonçalves. - 2015.

Orientador: Adilson José de Assis.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.8>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

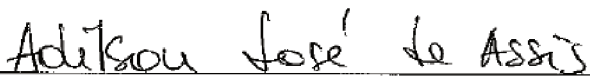
1. Engenharia química. 2. Avaliação de riscos. 3. Biodiesel. 4. Otimização estrutural. I. Assis, Adilson José de (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

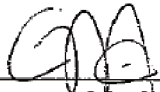
Projeto Auxiliado por Computador de Processos Industriais Sustentáveis e Seguros usando simulador de processos

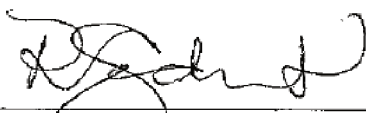
Tese de Doutorado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de doutor em Engenharia Química em 13 de novembro de 2015.

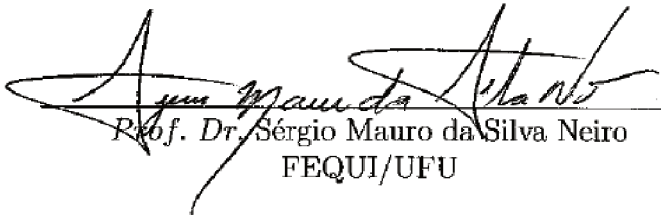
BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Adilson José de Assis
Orientador - PPG - FEQUI/UFU


Prof. Dr. Davi Leonardo de Souza
DEQ/UFTM


Prof. Dr. Gustavo Matheus de Almeida
DEQ/UFMG


Prof. Dr. Rubens Gedraite
FEQUI/UFU


Prof. Dr. Sérgio Mauro da Silva Neiro
FEQUI/UFU

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por me conceder a capacidade de desenvolver este trabalho.

Aos meus pais, Belchor e Rosângela, pelos ensinamentos necessários para minha vida e pela ajuda para que eu conseguisse alcançar os meus objetivos.

Ao meu irmão Redson, pelo apoio.

Ao *Prof. Dr.* Adilson José de Assis, pela orientação deste trabalho e de tantos outros, pela compreensão e paciência nos momentos críticos e principalmente pela amizade e confiança.

Aos meus amigos pela amizade, apoio e incentivo ao longo do meu trabalho e por estarem sempre presentes em todos os momentos.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química.

Aos membros da banca, *Prof. Dr.* Davi Leonardo de Souza, *Prof. Dr.* Gustavo Matheus de Almeida, *Prof. Dr.* Rubens Gedraite e *Prof. Dr.* Sérgio M. da Silva Neiro, pelo enriquecimento deste trabalho.

*“A ciência nunca resolve um problema
sem criar;
pelo menos outros dez.”
(George Bernard Shaw)*

Aos meus familiares.

Resumo

Análise de riscos são procedimentos comuns em processos industriais, porém esses procedimentos são aplicados em estágios finais do processo de concepção da planta. Quando procedimentos de análise de riscos são aplicados em estágios iniciais, melhores resultados são obtidos. Neste trabalho um procedimento de otimização aplicado à análise de riscos é utilizado com intuito de estimar o custo total de um processo (C_{total}) na etapa de construção do fluxograma, em função do custo de investimento em equipamentos (C_{eqq}) e o custo de acidentes (C_{acc}). O custo de acidentes é obtido avaliando-se os riscos em potenciais presentes em uma planta e as consequências que um acidente, caso ocorra, podem causar às pessoas, ao meio ambiente, aos equipamentos, etc. Uma vez que a relação entre custo de investimento em equipamentos e custo de acidentes é indireta, um procedimento de otimização pode ser aplicado para obtenção de um “cenário ótimo”. Para a avaliação da metodologia de otimização aplicada à análise de riscos utilizou-se a planta de produção de biodiesel para estudo de caso. Vários trabalhos presentes na literatura simulam, avaliam e otimizam a planta de produção de biodiesel, entretanto esses estudos são feitos apenas no âmbito tecnológico e econômico, nenhuma avaliação que aborde procedimentos de análise de riscos em estágios iniciais foi aplicada. Para a construção, simulação e avaliação do processo de produção de biodiesel foi utilizado o *software* COCO, um *software* gratuito que suporta o protocolo CAPE-OPEN e que contém mais de 400 compostos em seu banco de dados (*PCDmanager*), entretanto, nem todas as substâncias presentes no processo de produção do biodiesel estão presentes no banco de dados, fazendo-se necessária a inserção dos mesmos. Para a inserção das substâncias ausentes, optou-se pela criação de um algoritmo em *Scilab* contendo diversas correlações e métodos de contribuição de grupos (Joback, Constantinou e Gani, Marrero e Gani, etc) capazes de prever as propriedades termofísicas dos compostos puros. Uma vez que essas propriedades foram previstas, foi efetuada a inserção das substâncias ausentes no *PCDmanager*. O fluxograma simulado no *software* COCO apresentou resultados próximos ao da literatura, com conversão por passe de 95% no reator de transesterificação e uma corrente de produto de biodiesel de 1066,75 Kg/h com pureza de 92%. O procedimento de otimização aplicada à análise de risco mostrou que o número de tanques de armazenamento de metanol no processo de produção de biodiesel deve ser igual à três, obtendo-se assim o menor custo total.

Palavras-chave: *Análise de riscos, otimização, COCO, biodiesel, propriedades.*

Abstract

Risk analysis procedures are common in industrial processes, but applied in the final stages of plant design process. When risk assessment procedures are applied in early stages, better results are obtained. In this work an optimization procedure applied to risk analysis was used in order to estimate the total cost of a process (C_{total}) as a function of cost of equipments (C_{eqq}) and cost of accidents (C_{acc}). The cost of accidents was obtained evaluating the potential risks present in a plant and the consequences of an accident, if it occurs, can cause to people, the environment, equipment, etc. Since the relationship between the cost of investment in equipment and cost of accidents is indirect, an optimization procedure may be applied to obtain a “optimal scenario”. For evaluating the optimization methodology applied to risk analysis, was used the biodiesel production plant for case study. Several literature studies simulate, evaluate and optimize the production of biodiesel plant, though these studies are done only in the technological and economic context, any assessment that addresses risk analysis procedures in the early stages was applied. For construction, simulation and evaluation of the biodiesel production process was used the *software* COCO, a free *software* supporting the CAPE-OPEN protocol and that contain more than 400 compounds in its database (*PCDmanager*), however, not all substances present in the biodiesel production process are present in the database, making necessary insert them. For the insertion of the missing substances, it was created an algorithm in *Scilab* containing various correlations and group contribution methods (Jöback, Constantinou and Gani, Marrero and Gani, etc.) able to predict the thermo-physical properties of pure compounds. Once these properties have been predicted, the inclusion of the missing substances was made in the *PCDmanager*. The process simulated in *software* COCO presented results near to the literature, 95% of conversion in the transesterification reactor and a biodiesel product stream 1066.75 kg/h, with a purity of 92%. The optimization procedure applied to risk analysis concluded that the number of methanol storage tanks in the biodiesel production process should be equal three, thus yielding the lowest total cost.

Keywords: *Risk analysis, optimization, COCO, biodiesel, properties*

LISTA DE FIGURAS

2.1	Capacidade calorífica <i>versus</i> Temperatura para a Tripalmitina	22
2.2	Capacidade calorífica <i>versus</i> Temperatura para a Tristearina	22
2.3	Capacidade calorífica <i>versus</i> Temperatura para a Trioleína	23
2.4	Pressão de vapor <i>versus</i> Temperatura para a Tripalmitina	23
2.5	Pressão de vapor <i>versus</i> Temperatura para a Tristearina	24
2.6	Capacidade calorífica do líquido <i>versus</i> Temperatura para o Metil Palmitato	30
2.7	Capacidade calorífica do líquido <i>versus</i> Temperatura para o Metil estearato	30
2.8	Capacidade calorífica do líquido <i>versus</i> Temperatura para o Metil Oleato .	31
2.9	Capacidade calorífica do líquido <i>versus</i> Temperatura para o Metil Linoleato	31
2.10	Capacidade calorífica do líquido <i>versus</i> Temperatura para o Metil Linolenato	32
2.11	Pressão de vapor <i>versus</i> Temperatura para o Metil Palmitato	32
2.12	Pressão de vapor <i>versus</i> Temperatura para o Metil Estearato	33
2.13	Pressão de vapor <i>versus</i> Temperatura para o Metil Oleato	33
2.14	Pressão de vapor <i>versus</i> Temperatura para o Metil Linoleato	34
2.15	Pressão de vapor <i>versus</i> Temperatura para o Metil Linolenato	34
3.1	Representação esquemática da transesterificação de triglicerídeo (óleo vegetal) com metanol para a produção de metil ésteres (biodiesel).	37
3.2	Processo de produção do Biodiesel via transesterificação alcalina.	40
3.3	Perfil de concentrações no reator PFR	44

4.1	Número de acidentes em plantas de Biodiesel por ano (ROMINA; SELVA; JORGE, 2014).	48
4.2	Número de acidentes por tipo na indústria do Biodiesel.	48
4.3	Diagrama esquemático dos diversos tipos de acidentes que podem ocorrer e seus efeitos (RONZA et al., 2009).	49
4.4	Metodologia de otimização.	53
4.5	Processo de produção do Biodiesel (identificação dos possíveis acidentes com metanol).	57
4.6	Radiação térmica em função do número de tanques	59
4.7	Custo total em função no número de tanques de estocagem para o cenário 1	60
A.1	Página inicial do COFE.	71
A.2	Pacote de propriedades: Escolhendo os componentes.	72
A.3	Pacote de propriedades: Definindo as propriedades termodinâmicas.	73
A.4	Definindo as correntes de alimentação.	73
A.5	Operações Unitárias disponíveis.	74
A.6	Inserindo um reator.	74
A.7	Configurando o reator.	75
A.8	Inserindo as colunas de destilação.	75
A.9	Configurando a coluna de destilação.	76
A.10	Especificações da coluna de destilação.	77
A.11	Especificações da coluna de destilação.	77
A.12	Fluxograma final.	78
C.1	Tela inicial do PCDmanager.	84
C.2	Criação do composto	84
C.3	Composto inserido no banco de dados	85

LISTA DE TABELAS

2.1	Compostos presentes no processo de produção do Biodiesel (Triglicerídeos)	16
2.2	Temperaturas normais de ebulição calculadas	16
2.3	Desvio médio das Temperaturas normais de ebulição calculadas e valores experimentais obtidos na literatura	16
2.4	Temperaturas críticas calculadas	17
2.5	Temperaturas críticas calculadas	17
2.6	Pressões críticas calculadas	17
2.7	DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para triglicerídeos a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})	18
2.8	DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para triglicerídeos a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})	18
2.9	DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para triglicerídeos a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})	18
2.10	Volumes críticos calculados	19
2.11	Fatores acêntricos obtidos	19
2.12	Desvio médio do fator acêntrico, ω	20
2.13	Variação da entalpia de formação.	20
2.14	Variação da energia de Gibbs de formação.	21
2.15	Compostos presentes no processo de produção do Biodiesel (Metil-ésteres). .	24

2.16	Temperaturas normais de ebulição calculadas	24
2.17	Desvio médio das Temperaturas normais de ebulição calculadas e valores experimentais obtidos na literatura	25
2.18	Temperaturas críticas calculadas	25
2.19	Pressões críticas calculadas	25
2.20	DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para os metil-ésteres a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})	26
2.21	DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para os metil-ésteres a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})	26
2.22	DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para os metil-ésteres a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})	26
2.23	Volumes críticos calculados	27
2.24	Fatores acêntricos obtidos	27
2.25	Desvio médio do fator acêntrico, ω	28
2.26	Variação da entalpia de formação.	28
2.27	Variação da energia de Gibbs de formação.	29
2.28	Constantes da equação 2.42	31
3.1	Composição de ácidos graxos de diversas fontes utilizadas na produção de biodiesel (MA; HANNA, 1999)	36
3.2	Especificações das operações unitárias usadas no processo de produção de Biodiesel	40
3.3	Energia de Ativação e Fator pré exponencial.	41
3.4	Resultados obtidos	43
4.1	Constantes da equação 4.6	54
4.2	Lista de cenários com potenciais acidentais relacionados ao metanol.	57
4.3	Condições consideradas no Cenário 1.	57

LISTA DE ABREVIATURAS

CAPE-OPEN - *Computer Aided Process Engineering.*

CEI - *Chemical Exposure Index.*

CEPCI - *Chemical Engineering Plant Cost Index.*

COCO - *Cape Open to Cape Open.*

COFE - *CAPE-OPEN Flowsheet Environment.*

CORN - *CAPE-OPEN Reaction Numerics .*

COUSCOUS - *CAPE-OPEN Unit-operations Simple .*

DG - *Diglicerídeo.*

DMR - *Desvio Médio Relativo.*

EPA - *Environmental Protection Agency.*

FAME - *Fatty Acid Methyl Esters.*

F&EI - *Fire and Explosion Index.*

FO - *Função Objetivo.*

LOPA - *Layers of Protection Analysis.*

HAZOP - *Hazards and Operability Study.*

ME - *Metil Estearato.*

MG - *Monoglicerídeo.*

ML - *Metil Linoleato.*

MLL - *Metil Linolenato.*

MO - *Metil Oleato.*

MP - *Metil Palmitato.*

PCDmanager - *Pure Compound Data.*

PFD - *Process Flow Diagram.*

PFR - *Plug Flow Reactor.*

Scilab - *Scientific Laboratory.*

TE - *Triestarina.*

TEA - *Thermodynamics for Engineering Applications.*

TG - *Triglicerídeo.*

TL - *Trilinoleína.*

TLL - *Trilinolenina.*

TO - *Trioleína.*

TP - *Tripalmitina.*

UNIFAC - *Functional-group Activity Coefficients.*

SIMBOLOGIA

k - Fator pré-exponencial

C_p - Capacidade calorífica [J/mol.K]

D - Diâmetro do reator [m]

E - Energia de Ativação

k_i - Constante da taxa de reação i

l - Comprimento do reator [m]

N - Número de estágios

P - Pressão [bar]

R - Constante dos gases ideais [kJ/kmol]

R_D - Razão de Refluxo

r - Taxa de reação [kmol/Kg.h]

T - Temperatura [K]

T_c - Temperatura crítica [K]

T_b - Temperatura normal de ebulição [K]

N_k - Número de grupos k

P_c - Pressão crítica [bar]

N_{atoms} - Número de átomos

V_c - Volume crítico [$cm^3 mol^{-1}$]

M_j - Número de grupos j

N_r - Número de anéis aromáticos

O_k - Número de grupos do tipo k

ω - Fator acêntrico

ΔH_f^o - Variação da entalpia padrão de formação [KJ/Kmol]

ΔG_f^o - Variação da energia de Gibbs padrão de formação [KJ/Kmol]

P_v - Pressão de vapor [bar]

P_{vr} - Pressão de vapor reduzida

C_{acc} - Custo do acidente [R\$]

C_E - Compensação por uma evacuação por dia [R\$/dia]

C_{env} - Custo de danos ao meio ambiente [R\$]

C_{eqq} - Custo de equipamento [R\$]

$C_{indirect}$ - Custo indireto [R\$]

$C_{I,K}$ - Custo do dano a uma pessoa [R\$]

C_K - Custo de uma fatalidade [R\$]

C_p - Custo de dano a população [R\$]

$C_{property}$ - Custo de propriedades [R\$]

C_{total} - Custo total [R\$]

D - Variável de decisão

d_e - Número de dias de evacuação

erf - função erro

N_E - Número de pessoas evacuadas

$N_{I,K}$ - Número de pessoas acidentadas

N_K - Número de fatalidades

Sobrescritos:

$i = j = k$ - contador

SUMÁRIO

Resumo	xi
Abstract	xiii
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Abreviaturas	xix
Simbologia	xxi
1 Introdução	1
2 Métodos Preditivos de Propriedades Termofísicas de Compostos Puros	5
2.1 Introdução	5
2.2 Métodos Preditivos para Compostos Puros	6
2.2.1 Temperatura Normal de Ebulição, T_b	6
2.2.2 Propriedades críticas	7
2.2.3 Fator Acêntrico ω	11
2.2.4 Propriedades Termodinâmicas dos Gases Ideais	12
2.2.5 Cálculo da pressão de vapor, P_v	14

2.3	Resultados e Discussão para os Triglicerídeos	15
2.3.1	Temperatura Normal de Ebulição	16
2.3.2	Propriedades Críticas e fator acêntrico	17
2.3.3	Propriedades Termodinâmicas dos Gases Ideais	20
2.3.4	Pressão de Vapor, P^v	21
2.4	Resultados e Discussão para os Metil-ésteres	23
2.4.1	Temperatura Normal de Ebulição	23
2.4.2	Propriedades Críticas e fator acêntrico	25
2.4.3	Propriedades Termodinâmicas dos Gases Ideais	28
2.4.4	Pressão de Vapor, P_v	32
3	Simulação da Planta de Produção de Biodiesel	35
3.1	Introdução	35
3.2	Simulação do Processo	38
3.2.1	O Simulador COCO	38
3.2.2	Descrição do Processo	39
3.2.3	Dados Cinéticos	40
3.2.4	Modelagem do Reator PFR	42
3.3	Construção do PFD	42
3.4	Resultados e Discussão	43
4	Otimização aplicada à Análise de Risco na Planta de Produção de Biodiesel	47
4.1	Introdução	47
4.2	Tipos de acidentes	49
4.3	Procedimento de Otimização na Análise de Riscos	50
4.3.1	O procedimento de otimização	50
4.4	Estimativa dos Custos	53
4.4.1	Custo das consequências para as pessoas	53
4.4.2	Custo das consequências no equipamento	55

4.4.3	Custo dos danos as propriedades e as estruturas	55
4.4.4	Custo dos danos ao meio ambiente	55
4.4.5	Custos indiretos	55
4.5	Função Objetivo	55
4.6	Estudo de Caso: Planta de Produção de Biodiesel	56
4.6.1	Avaliação da quantidade de tanques de armazenamento de metanol	57
5	Conclusões e Sugestões	63
5.1	Conclusões	63
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	65
	Referências Bibliográficas	67
A	Construção do Fluxograma no <i>software</i> COCO	71
B	Código <i>Scilab</i> para o reator de transesterificação.	79
C	Procedimento para inserção de componentes no <i>PCDmanager</i>	83

CAPÍTULO 1

Introdução



Nos últimos anos, significativos esforços têm sido efetuados com o intuito de aumentar a segurança na indústria química e atividades relacionadas. Isso é devido, principalmente, aos numerosos acidentes que ocorreram na década de 80 (MEDINA; ARNALDOS; CASAL, 2009). Como a sociedade está se tornando cada vez mais consciente, sua percepção da indústria (principalmente da indústria química) está se alterando, ou seja, o que antes era uma fonte de trabalho e renda vêm se tornando uma fonte de risco, em termos de acidentes para as pessoas e o meio ambiente. O que antes era aceito quando a indústria era considerada essencial para o progresso e desenvolvimento não é mais tolerado. Isso significa que, as plantas industriais estão sujeitas à controles rígidos, ou seja, níveis de *riscos toleráveis*.

Diversos avanços têm sido feitos nesta área com o intuito de obter processos eficientes e produtivos que ao mesmo tempo são seguros para as pessoas e o meio ambiente. Diversas metodologias estão disponíveis na literatura, tais como:

- **Índice de Explosão e Fogo (*Fire and Explosion Index-F&EI*):** o sistema de análise de risco proporcionado pela ferramenta F&EI tem por objetivo uma avaliação passo a passo do real potencial de fogo e explosão inerentes aos processos. As medidas quantitativas usadas na análise são baseadas em históricos de perdas, no potencial de energia do material em estudo, e nos princípios de prevenção de perdas que são atualmente aplicados.

- **Índice de Exposição Química (*Chemical Exposure Index-CEI*):** fornece um simples método para classificação do potencial perigo agudo relativo a saúde das pessoas dentro de plantas e comunidade, ocorridos de um hipotético vazamento acidental de substâncias químicas perigosas.
- **Análise de Camadas de Proteção (*Layers of Protection Analysis-LOPA*):** é uma técnica simplificada de análise de risco e é elaborada em sequência ao uso de uma técnica qualitativa de identificação de perigo como HAZOP e APP.
- **Estudos de Risco e Operabilidade (*Hazards Operability Study-HAZOP*):** visa identificar os perigos e os problemas de operabilidade de uma instalação de processo. Essa metodologia é baseada em um procedimento que gera perguntas de maneira estruturada e sistemática através do uso de um conjunto de palavras-guia.

A análise de risco de um processo pode ser efetuada em qualquer etapa, porém melhores resultados são obtidos quando essa análise é efetuada nas etapas iniciais, ou seja no estágio de concepção do processo/planta industrial. Em qualquer caso, investimentos significativos devem ser feitos em equipamentos, instrumentos, planos de emergência, etc. Esses investimentos diminuem o risco de acidentes associado à planta, porém aumentam o custo da mesma. Uma vez que esses interesses são conflitantes (custo de investimento *vs* custo de prevenção de acidentes) um valor ótimo deve ser obtido, esse valor ótimo pode ser obtido através de um procedimento de otimização aplicado à análise de riscos.

Com o intuito de implementar essa estratégia esse trabalho foi desenvolvido e como estudo de caso optou-se pela análise de uma planta de produção de Biodiesel, uma vez que diversos acidentes relacionados à produção do mesmo são relatados na literatura, vide Romina, Selva e Jorge (2014).

A construção da planta de produção de Biodiesel foi efetuada utilizando o *software* gratuito COCO. Como o banco de dados do simulador COCO (*PCDmanager*) não possui todos os compostos que participam do processo de produção do Biodiesel, foi necessário, antes de iniciar-se a construção do PFD, a inserção dos compostos ausentes. Para a inserção dos compostos ausentes houve a necessidade de diversas propriedades físico-químicas desses compostos, como a maioria desses dados não estavam disponíveis na literatura, correlações e métodos preditivos foram utilizados para o cálculo das mesmas.

Isto posto, o objetivo geral dessa tese de doutorado é efetuar uma metodologia de otimização aplicada à análise de risco nas etapas iniciais de concepção de um processo industrial, nesse trabalho no processo de produção de Biodiesel.

Os objetivos específicos dessa tese de doutorado são a utilização e avaliação de diversas correlações e métodos preditivos de propriedades termofísicas de compostos puros e da

construção e simulação do processo de produção de Biodiesel utilizando o *software* COCO.

A estrutura básica desta tese de doutorado possui a seguinte forma: o Capítulo 2 apresenta e discute as mais diversas correlações e métodos preditivos de propriedades termofísicas de compostos puros, aplicado-as nos cálculos das propriedades dos triglicerídeos e estéres metílicos (compostos presentes no processo de produção do Biodiesel porém ausentes no *PCDmanager*). O Capítulo 3 apresenta a construção e simulação do processo de produção de Biodiesel. No Capítulo 4 é apresentada e utilizada a metodologia de otimização aplicada à análise de riscos no processo de produção de Biodiesel. O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Métodos Preditivos de Propriedades Termofísicas de Compostos Puros

2.1 Introdução



s simuladores de processos há tempos se tornaram indispensáveis no contexto da engenharia, tanto no ambiente industrial quanto no acadêmico, sendo utilizados desde a etapa de concepção do processo até a otimização. Por possuir os mais diversos e precisos métodos de cálculos e banco de dados cada vez mais completos, os simuladores de processos substituem com extrema eficácia e grande economia o uso de plantas-piloto. Neste trabalho, optou-se pela utilização do *software* COCO para simulação do processo de produção de Biodiesel. Opção essa devido à sua interface simples com o usuário e à sua gratuidade. Para a construção do fluxograma do processo de produção do Biodiesel há a necessidade de que os compostos que participam do processo estejam presentes no banco de dados do simulador, fato que não ocorre para os triglicerídeos e metil-ésteres. Visando superar essa restrição, optou-se por criar um algoritmo em *Scilab* capaz de prever as propriedades “básicas” para se iniciar a simulação. Para a predição dessas propriedades utilizou-se de correlações e métodos de contribuição de grupos, apresentados sucintamente na seção 2.2. As seções 2.3 e 2.4 apresentam os resultados obtidos pelas correlações e métodos utilizados, quando aplicados na predição das propriedades dos triglicerídeos e

metil-ésteres, respectivamente.

2.2 Métodos Preditivos para Compostos Puros

2.2.1 Temperatura Normal de Ebulição, T_b

Ponto de ebulição (T_b) é comumente assumido como o ponto de temperatura onde ocorre mudança de fase líquida para gasosa na pressão de 1 atm. Uma terminologia mais exata para essa temperatura seria ponto normal de ebulição. Inúmeros métodos para estimar esse ponto foram desenvolvidos e alguns serão apresentados a seguir.

Método de Joback para T_b

Joback (1984) reavaliou o método de Lydersen (1955) de contribuição de grupos e adicionou novos grupos funcionais determinando novos valores de contribuição. A relação desenvolvida para T_b é:

$$T_b = 198 + \sum_k N_k(tbk) \quad (2.1)$$

em que as contribuições de cada grupo k são dadas por tbk e N_k corresponde à quantidade de grupos k .

Método de Constantinou e Gani (CG) para T_b

Constantinou e Gani (1994) desenvolveram um método baseado no método de contribuição de grupos UNIFAC, aprimorando as funções para o cálculo das propriedades e adicionando contribuições de “Segunda Ordem”. Para T_b a têm-se:

$$T_b = 204,359 \ln \left[\sum_k N_k(tb1k) + W \sum_J M_J(tb2j) \right] \quad (2.2)$$

em que $tb1k$ e $tb2j$ são as contribuições de cada grupo k e j , respectivamente. N_k e M_J correspondem à quantidade de grupos $tb1k$ e $tb2j$, respectivamente.

Método de Marrero e Pardillo para T_b

Marrero-Marejon e Pardillo-Fontdevila (2004) também desenvolveram um método de contribuição de grupos para a predição de T_b . Eles tabelaram 167 grupos de contribuição e a equação para o cálculo de T_b desenvolvida foi

$$T_b = M^{-0,404} \sum_k N_k(tbbk) + 156 \quad (2.3)$$

em que M é o peso molecular e N_k é o número de átomos do tipo k com contribuições $tbbk$.

Método de Marrero e Gani

O método de contribuição de grupos de Marrero (2001) é um método utilizado para a estimativa de propriedades de compostos orgânicos puros. A estimativa das propriedades é feita em três níveis. O primeiro nível usa contribuições de grupos simples que permitem descrever uma variedade de compostos orgânicos, enquanto que os demais níveis permitem a predição de propriedades de compostos que contêm grupos funcionais mais complexos, que não podem ser estimados utilizando apenas o primeiro nível. A equação 2.4 permite a estimativa da Temperatura Normal de Ebulição T_b .

$$\exp(T_b/222,543) = \sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2ij} + \sum_k O_k T_{b3k} \quad (2.4)$$

em que N_i , M_j e O_k representam a quantidade de grupos com contribuições T_{b1i} , T_{b2ij} e T_{b3k} , respectivamente.

2.2.2 Propriedades críticas

Um das mais diversas propriedades de um composto que são indispensáveis para a construção e simulação de um processo industrial são a temperatura crítica, T_c , pressão crítica, P_c e volume crítico, V_c . Especificamente, para o processo de produção do biodiesel, há uma dificuldade na simulação, pois substâncias como triglicerídeos e ésteres metílicos não apresentam ponto crítico definido experimentalmente (tais substâncias se degradam antes que tal ponto seja atingido). Diante disso faz-se necessário a utilização de métodos preditivos para tais propriedades, sendo os mais utilizados apresentados a seguir:

Método de Joback

Joback (1984) reavaliou o método de contribuição de grupos de Lydersen (1955), adicionando novos grupos funcionais e determinando novos valores de contribuição. As relações para propriedades críticas por ele apresentadas são:

$$T_c(K) = T_b \left[0,584 + 0,965 \left\{ \sum_k N_k(tck) \right\} - \left\{ \sum_k N_k(tck) \right\}^2 \right]^{-1} \quad (2.5)$$

$$P_c(bar) = \left[0,113 + 0,0032N_{atoms} - \sum_k N_k(pck) \right]^{-2} \quad (2.6)$$

$$V_c(cm^3mol^{-1}) = 17,5 + \sum_k N_k(vck) \quad (2.7)$$

em que as contribuições de cada grupo são indicadas por tck , pck e vck . N_k indica a quantidade de cada um dos grupos. Para o cálculo de T_c , um valor para a temperatura normal de ebulição, T_b , é requerido, esse valor pode ser obtido experimentalmente ou através de algum método preditivo (Método de Joback, Método de Constantinou e Gani, etc...).

Método de Constantinou e Gani (CG)

Constantinou e Gani (1994) desenvolveram um método de contribuição de grupos baseado nos grupos UNIFAC permitindo o cálculo de propriedades desejadas com funções mais “sofisticadas” e com contribuições em um nível de “Segunda Ordem”. Essas funções mais “sofisticadas” deram mais flexibilidade às correlações enquanto que o nível de “Segunda Ordem” sobrepujou limitações do método UNIFAC, tais como, a distinção em configurações especiais como isômeros e estruturas de ressonância. A expressão geral de CG para a função $f[F]$ de uma propriedade F é

$$F = f \left[\sum_k N_k(F_{1k}) + W \sum_j M_j(F_{2j}) \right] \quad (2.8)$$

no qual f pode ser uma função linear ou não-linear, N_k é o número de grupos de “Primeira Ordem” do tipo k ; F_{1k} é a contribuição para o grupo de “Primeira Ordem” da propriedade específica $1k$; M_j é o número de grupos de “Segunda Ordem” do tipo j ; F_{2j}

é a contribuição para o grupo de “Segunda Ordem” da propriedade específica $2j$. O valor de W é zero para cálculos de “Primeira Ordem” e a unidade para cálculos de “Segunda Ordem”. As propriedades críticas, utilizando as formulação de CG são

$$T_c(K) = 181,128 \ln \left[\sum_k N_k(tc1k) + W \sum_j M_j(tc2j) \right] \quad (2.9)$$

$$P_c(bar) = \left[\sum_k N_k(pc1k) + W \sum_j M_j(pc2j) + 0,10022 \right]^{-2} + 1,3705 \quad (2.10)$$

$$V_c(cm^3mol^{-1}) = -0,00435 + \left[\sum_k N_k(vc1k) + W \sum_j M_j(vc2j) \right] \quad (2.11)$$

Método de Wilson e Jaspersion

Wilson e Jaspersion (1996) reportaram três métodos para o cálculo de T_c e P_c que se aplicam a espécies orgânicas e inorgânicas. O método de Ordem Zero usa análise fatorial com ponto de ebulição, massa específica do líquido e peso molecular. O de Primeira Ordem, usa o método de contribuições atômicas utilizando o ponto de ebulição e número de anéis, enquanto que o de Segunda Ordem inclui o método de contribuição de grupos. Os métodos de Primeira e Segunda Ordem são representados pelas equações a seguir:

$$T_c = T_b / \left[(0,048271 - 0,019846N_r + \sum_k N_k(\Delta tck) + \sum_j M_j(\Delta tcj)) \right]^{0,2} \quad (2.12)$$

$$P_c = 0,186233T_c / [-0,96601 + \exp(Y)] \quad (2.13)$$

$$Y = -0,00922295 - 0,0290403N_r + 0,041 \left(\sum_k N_k(\Delta pck) + \sum_j M_j(\Delta pcj) \right) \quad (2.14)$$

no qual N_r é o número de anéis no composto, N_k é o número de átomos do tipo k com contribuições de Primeira Ordem Δtck e Δpck enquanto M_j é o número de grupos

do tipo j com contribuições de Segunda Ordem Δtcj e Δpcj .

Método de Marrero and Pardillo

Marrero-Marejon e Pardillo-Fontdevila (2004) descreveram um método para o cálculo de T_c , P_c e V_c em que contabilizaram grupos e ligações enquanto que os demais apenas contabilizaram grupos. As equações desenvolvidas são

$$T_c = T_b / \left[0,5851 - 0,9286 \left(\sum_k N_k tcbk \right) - \left(\sum_k N_k tcbk \right)^2 \right] \quad (2.15)$$

$$P_c = \left[0,1285 - 0,0059 N_{atoms} - \sum_k N_k pcbk \right]^{-2} \quad (2.16)$$

$$V_c = 25,1 + \sum_k N_k vcbk \quad (2.17)$$

em que N_{atoms} é o número de átomos no composto, N_k é o número de átomos do tipo k com contribuições $tcbk$, $pcb k$, e $vcbk$. Note que T_c requer o valor de T_b , para tanto, Marrero e Pardillo forneceram a equação 2.3.

Método de Marrero e Gani

O método de contribuição de grupos de Marrero (2001) é um método utilizado para a estimativa de propriedades de compostos orgânicos puros. A estimativa das propriedades é feita em três níveis. O primeiro nível usa contribuições de grupos simples que permitem descrever uma variedade de compostos orgânicos, enquanto que os demais níveis permitem a predição de propriedades de compostos que contêm grupos funcionais mais complexos, que não podem ser estimados utilizando apenas o primeiro nível. As equações 2.18, 2.19 e 2.20 permitem a estimativa das propriedades críticas T_c , P_c e V_c , respectivamente.

$$\exp(T_c/231,239) = \sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k} \quad (2.18)$$

$$(P_c - 5,9827)^{-0,5} - 0,108998 = \sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k} \quad (2.19)$$

$$V_c - 7,95 = \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k} \quad (2.20)$$

em que N_i , M_j e O_k representam a quantidade de grupos com contribuições T_{c1i} , T_{c2j} e T_{c3k} ou P_{c1i} , P_{c2j} e P_{c3k} ou V_{c1i} , V_{c2j} e V_{c3k} .

Método de Tu

O método de contribuição de grupos de Tu (1995) foi desenvolvido para prever T_c , de acordo com a equação 2.21, de compostos orgânicos utilizando somente informações da estrutura química.

$$T_c = \left[6,26897 \times 10^{-4} + 2,56086 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{2x} + \frac{1}{x^{1/2}} \right) \right]^{-1} \quad (2.21)$$

no qual

$$x = -0,160864 + \sum_i b_i N_i$$

no qual b_i representa o grupo funcional i e N_i a quantidade de ocorrências do grupo i .

2.2.3 Fator Acêntrico ω

O fator acêntrico pode ser estimado utilizando as correlações de Lee-Kesler, Edmister, Reid, Constantinou e Gani e Poiling. Todas essas correlações necessitam de valores de propriedades críticas e ponto normal de ebulição.

Correlação de Lee-Kesler

$$\omega = \frac{-\ln Pc - 5,977214 + 6,08648\theta^{-1} + 1,28862\ln\theta - 0,169347\theta^6}{15,2518 - 15,6875\theta^{-1} - 13,4721\ln\theta + 0,43577\theta^6} \quad (2.22)$$

no qual

$$\theta = T_b/T_c$$

Correlação de Edmister

$$\omega = \left[\frac{3}{7} \left(\frac{T_b/T_c}{1 - T_b/T_c} \right) \log \left(\frac{P_c}{P_{atm}} \right) \right] - 1 \quad (2.23)$$

Correlação de Reid

$$\omega = \left(0,291 - \frac{P_c V_c}{RT_c} \right) \times 12,5 \quad (2.24)$$

Correlação de Constantinou e Gani

$$\omega = 0,4085 \left\{ \ln \left[\sum_k N_k(w1k) + W \sum_j M_j(w2j) + 1,1507 \right] \right\}^{(1/0,5050)} \quad (2.25)$$

Correlação de Poiling

$$\omega = - \frac{\ln(P_c/1,01325) + f^{(0)}}{f^{(1)}} \quad (2.26)$$

em que

$$f^{(0)} = \frac{-5,97616\tau + 1,29874\tau^{1,5} - 0,60394\tau^{2,5} - 1,06841\tau^5}{T_{br}} \quad (2.27)$$

$$f^{(1)} = \frac{-5,03365\tau + 1,11505\tau^{1,5} - 5,41217\tau^{2,5} - 7,46628\tau^5}{T_{br}} \quad (2.28)$$

$$T_{br} = T_b/T_c \quad (2.29)$$

$$\tau = 1 - T_{br} \quad (2.30)$$

2.2.4 Propriedades Termodinâmicas dos Gases Ideais

Os métodos a seguir descrevem como estimar a entalpia padrão de formação (ΔH_f°) e a energia de Gibbs padrão de formação (ΔG_f°). A temperatura e a pressão de referência são 298,15 K e 1 atm ($1,01325 \times 10^5$ Pa). Técnicas adicionais são fornecidas para a estimativa da capacidade calorífica de gás ideal, $C_p^\circ(T)$, em função da temperatura.

Método de Joback

Joback (1984) usou os valores dados por Stull, Westrum e Sinke (1969) para obter os valores de contribuições de grupo para ΔG_f^o , ΔH_f^o e os coeficientes polinomiais para a estimativa do $C_p^o(T)$.

$$\Delta G_f^o = 53,88 + \sum_k N_k \Delta gfk \quad (2.31)$$

$$\Delta H_f^o = 68,29 + \sum_k N_k \Delta hfk \quad (2.32)$$

$$C_p^o(T) = \left\{ \sum_k N_k CpAk - 37,93 \right\} + \left\{ \sum_k N_k CpBk - 0,210 \right\} T + \left\{ \sum_k N_k CpCk - 3,91E - 04 \right\} T^2 + \left\{ \sum_k N_k CpDk - 2,06E - 07 \right\} T^3 \quad (2.33)$$

em que N_k é o número de grupos do tipo k na molécula. As contribuições de cada grupo são dadas por Δgfk , Δhfk , $CpAk$, $CpBk$, $CpCk$ e $CpDk$.

Método de Constantinou e Gani (CG)

Constantinou e Gani (1994) também desenvolveram um método de contribuição de grupos para a estimativa das propriedades ΔG_f^o , ΔH_f^o e $C_p^o(T)$. As equações obtidas são;

$$\Delta G_f^o = -14,83 + \left[\sum_k N_k(gf1k) + W \sum_j M_j(gf2j) \right] \quad (2.34)$$

$$\Delta H_f^o = 10,835 + \left[\sum_k N_k(hf1k) + W \sum_j M_j(hf2j) \right] \quad (2.35)$$

$$C_p^o(T) = \left[\sum_k N_k(C_p A1k) + W \sum_j M_j(C_p A2j) - 19,779 \right] + \left[\sum_k N_k(C_p B1k) + W \sum_j M_j(C_p B2j) + 22,5981 \right] \theta + \left[\sum_k N_k(C_p C1k) + W \sum_j M_j(C_p C2j) - 10,7983 \right] \theta^2 \quad (2.36)$$

$$\theta = (T - 298)/700$$

em que N_k corresponde a quantidade de grupos $gf1k$, $hf1k$, $C_p A1k$, $C_p B1k$ e $C_p C1k$, enquanto que M_j corresponde a quantidade de grupos $gf2j$, $hf2j$, $C_p A2j$, $C_p B2j$ e $C_p C2j$.

Método de Marrero e Gani

O método de contribuição de grupos de Marrero (2001) também pode ser utilizado para a estimativa do ΔG_f^o e ΔH_f^o , através das equações 2.37 e 2.38, respectivamente.

$$G_f + 34,967 = \sum_i N_i G_{f1i} + \sum_j M_j G_{f2j} + \sum_k O_k G_{f3k} \quad (2.37)$$

$$H_f - 5,549 = \sum_i N_i H_{f1i} + \sum_j M_j H_{f2j} + \sum_k O_k H_{f3k} \quad (2.38)$$

em que N_i é a quantidade de grupos G_{f1i} e H_{f1i} , M_j é a quantidade de grupos G_{f2j} e H_{f2j} , O_k é a quantidade de grupos G_{f3k} e H_{f3k}

2.2.5 Cálculo da pressão de vapor, P_v

Para o cálculo da pressão de vapor foram utilizados as correlações de Lee-kesler e Ambrose e Walton.

Correlação de Lee-Kesler

O método de Lee-Kesler é um dos métodos mais eficazes para predizer pressão de vapor, P_v . Ele requer o conhecimento da P_c , T_c e ω .

$$\ln P_{vr} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \quad (2.39)$$

no qual

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6$$

e P_{vr} é a pressão de vapor reduzida $= P_v/P_c$.

Correlação de Ambrose-Walton

$$\ln P_{vr} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} + \omega^2 f^{(2)} \quad (2.40)$$

no qual

$$f^{(0)} = \frac{-5,97616\tau + 1,29874\tau^{1,5} - 0,60394\tau^{2,5} - 1,06841\tau^5}{T_r}$$

$$f^{(1)} = \frac{-5,03365\tau + 1,11505\tau^{1,5} - 5,41217\tau^{2,5} - 7,46628\tau^5}{T_r}$$

$$f^{(2)} = \frac{-0,64771\tau + 2,41539\tau^{1,5} - 4,26979\tau^{2,5} - 3,25259\tau^5}{T_r}$$

e $\tau = 1 - T_r$.

2.3 Resultados e Discussão para os Triglicerídeos

Os métodos apresentados na seção anterior foram utilizados para a determinação das propriedades dos triglicerídeos, apresentados na tabela 2.1, que participam do processo de produção do Biodiesel e não constam no banco de dados do simulador COCO. Um algoritmo, em código *Scilab*, foi criado para a determinação dessas propriedades. Os itens quem seguem tem o intuito de apresentar os resultados obtidos e discutir qual(is) o(s) melhor(es) método(s) preditivo(s) para cada propriedade de interesse.

Tabela 2.1: Compostos presentes no processo de produção do Biodiesel (Triglicerídeos)

Substância	Fórmula Química	Massa molar (g/mol)
Tripalmitina (TP)	$C_{51}H_{98}O_6$	807,32
Tristearina (TE)	$C_{57}H_{110}O_6$	891,48
Trioleína (TO)	$C_{57}H_{104}O_6$	885,43
Trilinoleína (TL)	$C_{57}H_{98}O_6$	879,38
Trilinolenina (TLL)	$C_{57}H_{92}O_6$	873,34

2.3.1 Temperatura Normal de Ebulição

A primeira propriedade que deve ser determinada é a Temperatura Normal de Ebulição (T_b), visto que em alguns métodos ela é necessária para o cálculo de outras propriedades, como a temperatura crítica (T_c) no método de Joback.

Os valores de T_b foram estimados utilizando os métodos de contribuição de grupos de Joback, Constantinou e Gani, Marrero e Pardillo e Marrero e Gani. Os resultados obtidos estão na tabela 2.2. Os valores obtidos foram comparados com dados obtidos na literatura.

Tabela 2.2: Temperaturas normais de ebulição calculadas

Substância	$T_b(K)$			
	Joback	Const. e Gani	Marrero e Pardillo	Marrero e Gani
TP	1540,5	804,62	915,63	838,14
TE	1677,78	825,57	964,62	859,18
TO	1690,26	825,55	902,82	861,02
TL	1702,74	825,53	762,41	854,87
TLL	1715,22	825,51	778,21	864,65

A tabela 2.3 compara os valores estimados com alguns valores obtidos na literatura.

Tabela 2.3: Desvio médio das Temperaturas normais de ebulição calculadas e valores experimentais obtidos na literatura

Substância	T_b exp. (K)	DMR %			
		Joback	Const. e Gani	Mar. e Par.	Mar. e Gani
TP	690,02 ^a	123,25	16,61	32,69	21,46
TE	682,65 ^a	145,77	20,93	41,30	25,86
TO	692,25 ^b	144,17	19,75	30,96	24,74
TL	ND	-	-	-	-
TLL	ND	-	-	-	-

^a (GOODRUM; GELLER, 2002)

^b (SANTANDER et al., 2012)

Observando os dados apresentados na tabela 2.3, nota-se que o método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani se mostrou o mais preciso (menor DMR) dentre os avaliados, portanto será o método utilizado para o cálculo da T_b doravante.

2.3.2 Propriedades Críticas e fator acêntrico

Temperatura crítica

Os valores obtidos para temperatura crítica, T_c , utilizando os métodos de Joback, Constantinou e Gani, Wilson e Jasperson, Marrero e Pardillo, Tu e Marrero e Gani estão disponíveis na tabela 2.5.

Tabela 2.4: Temperaturas críticas calculadas

Substância	$T_c(K)$			
	Joback	Joback ^a	Const. e Gani	Wil. e Jasp.
TP	3008,83	1571,55	953,85	971,22
TE	4487,05	2207,90	972,46	974,62
TO	4019,30	1963,09	973,43	970,97
TL	3665,24	1776,99	974,39	967,09
TLL	3389,76	1010,76	975,35	962,97

^a Valores calculados com T_b obtido pelo método de Constantinou e Gani.

Tabela 2.5: Temperaturas críticas calculadas

Substância	$T_c(K)$		
	Mar. e Pard.	Tu	Mar. e Gani.
TP	1661,60	1149,58	1020,05
TE	2201,06	1021,17	1041,47
TO	-41,12	1022,25	1044,59
TL	-32,11	1023,32	1038,77
TLL	-3,2489	1024,39	1050,70

De acordo com a tabela 2.5 observa-se que há uma forte influência da variável T_b no cálculo de T_c utilizando o método de Joback.

Pressão crítica

Os valores obtidos para pressão crítica, P_c , utilizando os métodos de Joback, Constantinou e Gani, Wilson e Jasperson, Marrero e Pardillo e Marrero e Gani estão disponíveis na tabela 2.6.

Tabela 2.6: Pressões críticas calculadas

Substância	$P_c(\text{bar})$				
	Joback	Const. e Gani	Wilson e Jasp.	Mar. e Pard.	Mar. e Gani.
TP	2,69	3,65	2,42	3,95	7,37
TE	2,25	3,27	1,85	3,41	7,14
TO	2,36	3,32	1,91	32,65	7,17
TL	2,47	3,38	1,97	7,37	7,31
TLL	2,60	3,44	2,03	0,41	7,23

Validação dos dados de temperatura crítica e pressão crítica

A metodologia utilizada para a validação dos parâmetros críticos T_c e P_c foi feita utilizando os dados apresentados em Arvelos (2013), onde a metodologia é apresentada em detalhes, mas que sucintamente trata-se da obtenção de parâmetros regredidos T_c e P_c baseados em dados experimentais de pressão de saturação e densidade de líquidos. Os dados apresentados por Arvelos (2013) foram dispostos nas tabelas 2.7, 2.8 e 2.9 para avaliação dos métodos de predição utilizados. Dados experimentais para a trilinoleína e para a trilinolenina não estão disponíveis, portanto não serão apresentados.

Tabela 2.7: DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para triglicerídeos a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})

Substância	Valores Regredidos ^a		Joback ^b		Const. e Gani	
	T_c [K]	P_c [bar]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]
TP	996,08	6,61	57,77	-59,30	-4,2	-44,78
TE	1028,41	6,08	114,69	-62,99	-5,44	-46,22
TO	1023,38	6,35	91,82	-62,83	-4,88	-47,81

^a (ARVELOS, 2013)

^b Valores calculados com T_b obtido pelo método de Constantinou e Gani.

Tabela 2.8: DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para triglicerídeos a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})

Substância	Valores Regredidos		Wilson e Jasp.		Mar. e Pard.	
	T_c [K]	P_c [bar]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]
TP	996,08	6,61	-2,49	-63,39	66,81	-40,24
TE	1028,41	6,08	-5,23	-69,57	114,02	-43,91
TO	1023,38	6,35	-5,12	-69,92	-104,02	414,17

Tabela 2.9: DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para triglicerídeos a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})

Substância	Valores Regredidos		Tu		Mar. e Gani.	
	T_c [K]	P_c [bar]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]
TP	996,08	6,61	15,41	-	2,4	11,50
TE	1028,41	6,08	-0,7	-	1,27	17,43
TO	1023,38	6,35	-0,11	-	2,07	15,20

Dentre os métodos apresentados apenas o Método de Marrero e Gani apresentou resultados satisfatórios (baixo DMR) para ambas as variáveis analisadas, T_c e P_c . Os métodos de Constantinou e Gani, Wilson e Jasperson e Tu, apresentaram bons resultados apenas para a temperatura crítica. Os métodos de Joback e Marrero e Pardillo se mostraram extremamente imprecisos (valores elevados do DMR) para as predições de T_c e P_c . Doravante, para o cálculo de T_c e P_c será utilizado o método de Marrero e Gani.

Volume crítico

Para o cálculo do volume crítico, V_c , foram utilizados os métodos de Joback, Constantinou e Gani, Marrero e Pardillo e Marrero e Gani. A tabela 2.10 mostra os resultados obtidos.

Tabela 2.10: Volumes críticos calculados

Substância	$V_c [cm^3/mol]$			
	Joback	Const. e Gani	Mar. e Pard.	Mar. e Gani
TP	2963,5	2950,0	2682,2	3125,5
TE	3299,5	3280,0	2987,3	3463,2
TO	3239,5	3230,0	2751,5	3420,7
TL	3179,5	3180,0	2272,7	3241,7
TLL	3119,5	3130,0	2371,7	3336,0

Observa-se que, dentre os métodos utilizados todos apresentaram resultados próximos, com exceção do método proposto por Marrero e Pardillo. Na falta de dados que justifiquem a escolha de um método, o método de Marrero e Gani será utilizado, visto que foi o método que melhor prediziu as demais propriedades críticas anteriormente.

Fator acêntrico

Para a predição do fator acêntrico foram utilizados o método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani e as correlações de Poiling, Lee-Kesler, Edmister e Reid. A tabela 2.11 apresenta os valores obtidos.

Tabela 2.11: Fatores acêntricos obtidos

Substância	ω				
	Poiling	Const. e Gani	Lee-Kesler	Edmister	Reid
TP	0,3894	2,1830	0,4431	3,1762	0,2423
TE	0,4004	2,3381	0,4558	3,1998	0,0678
TO	0,3823	2,3164	0,4364	3,1606	0,1073
TL	0,4369	2,2945	0,4939	3,2786	0,2077
TLL	0,3484	2,2725	0,4001	3,0873	0,1861

Para a seleção do melhor método foram utilizados como referência os valores apresentados por Arvelos (2013). O DMR foi calculado e está disponível na tabela 2.12.

Conforme observado na tabela 2.12 o método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani apresentou os valores mais baixos do DMR, portanto será o método utilizado.

Tabela 2.12: Desvio médio do fator acêntrico, ω

Substância	ω lit. ^a	DMR %				
		Poiling	Const. e Gani	Lee-Kesler	Edmister	Reid
TP	2,0270	-80,79	7,69	-78,1401	56,69	-88,04
TE	1,9223	-79,17	21,63	-76,29	66,46	-96,473
TO	1,9893	-80,7822	16,44	-78,06	58,88	-94,61
TL	ND	-	-	-	-	-
TLL	ND	-	-	-	-	-

^a (ARVELOS, 2013)

2.3.3 Propriedades Termodinâmicas dos Gases Ideais

As propriedades termodinâmicas dos gases ideais a serem determinadas são a variação de entalpia de formação, variação da energia de gibbs de formação e a capacidade calorífica dos gases ideais, ΔH_f^o , ΔG_f e C_p^o , respectivamente.

Os métodos de contribuição de grupos de Joback, Constantinou e Gani e Marrero e Gani serão utilizados para a predição das propriedades.

Variação da entalpia de formação, ΔH_f^o

Conforme citado anteriormente, serão utilizados três métodos de contribuição de grupos para determinação do ΔH_f^o , os métodos de Joback, Constantinou e Gani e Marrero e Gani. A tabela 2.13 apresenta os resultados obtidos para cada método.

Tabela 2.13: Variação da entalpia de formação.

Substância	$\Delta H_f^o [kJ/kmol]$		
	Joback	Const. e Gani	Mar. e Gani.
TP	-2053,09	-2059,83	-2143,65
TE	-2176,93	-2184,41	-2268,62
TO	-1825,27	-1850,01	-1934,65
TL	-1473,61	-1515,62	-1600,69
TLL	-1121,95	-1181,22	-1266,72

Não há dados disponíveis na literatura para que seja efetuada a validação dos valores preditos, mas observa-se que os valores obtidos são muito próximos, portanto qualquer um dos métodos poderá ser utilizado para fins de simulação. Nesse trabalho, optou-se pela escolha do método de Constantinou e Gani.

Variação da energia de Gibbs de formação, ΔG_f^o

Conforme citado anteriormente, serão utilizados três métodos de contribuição de grupos para determinação do ΔG_f^o , os métodos de Joback, Constantinou e Gani e Marrero e Gani. A tabela 2.14 apresenta os resultados obtidos para cada método.

Tabela 2.14: Variação da energia de Gibbs de formação.

Substância	$\Delta G_f^o [kJ/kmol]$		
	Joback	Const. e Gani	Mar. e Gani.
TP	-555,01	-555,16	-523,29
TE	-504,49	-505,78	-474,91
TO	-263,83	-276,46	-245,32
TL	-23,17	-47,15	-15,74
TLL	217,49	182,16	213,84

Não há dados disponíveis na literatura para que seja efetuada a validação dos valores preditos, mas observa-se que os valores obtidos são muito próximos, portanto qualquer um dos métodos poderá ser utilizado para fins de simulação. Nesse trabalho, optou-se pela escolha do método de Constantinou e Gani.

Capacidade calorífica dos gases ideais, C_p^o

Para o cálculo da capacidade calorífica dos gases ideais, C_p^o , foram utilizados os métodos de contribuição de grupos de Joback e Constantinou e Gani. Os dados experimentais foram obtidos de Morad et al. (2000) apenas para as substâncias tripalmitina, tristearina e trioleína no intervalo de 333,15 K à 453,15 K. Os gráficos 2.1, 2.2 e 2.3 apresentam os resultados obtidos. Observa-se que o método de Joback apresentou melhores resultados, com médias dos desvios médios relativos igual à -17%, -16% e -15% para as substâncias tripalmitina, tristearina e trioleína, respectivamente. As médias dos desvios médios relativos utilizando o método de Constantinou e Gani foram iguais à -29%, -30% e -26% para as substâncias tripalmitina, tristearina e trioleína, respectivamente. Isto posto, o método de Joback será utilizado para o cálculo da Capacidade calorífica.

2.3.4 Pressão de Vapor, P^v

Para o cálculo da Pressão de Vapor, P^v , foram utilizados as correlações de Ambrose-Walton e Lee-Kesler. A correlação de Ambrose-Walton apresentou distorções muito grandes, com valores de DMR na faixa de 500%, quando comparado com valores experimentais obtidos na literatura (PERRY; WEBER; DAUBERT, 1949). A correlação de Lee-Kesler

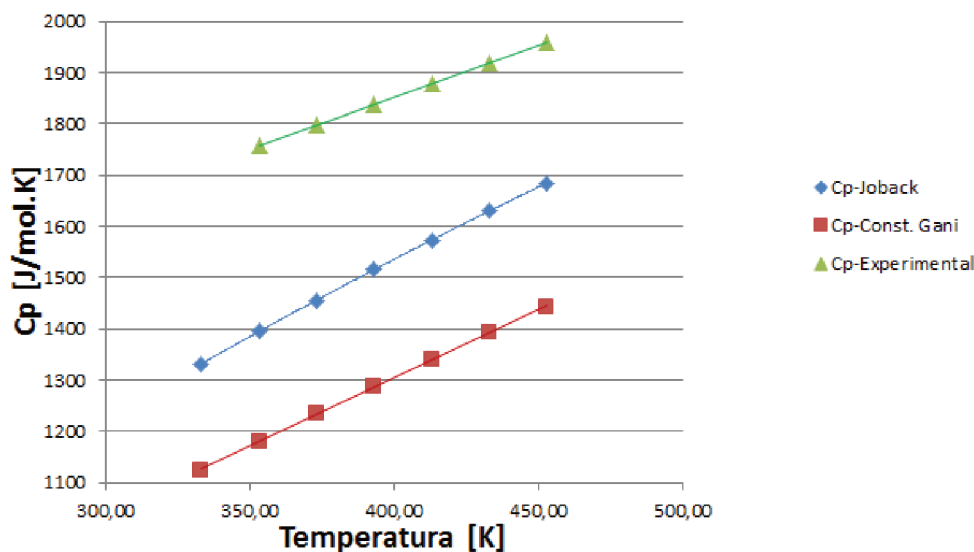


Figura 2.1: Capacidade calorífica *versus* Temperatura para a Tripalmitina

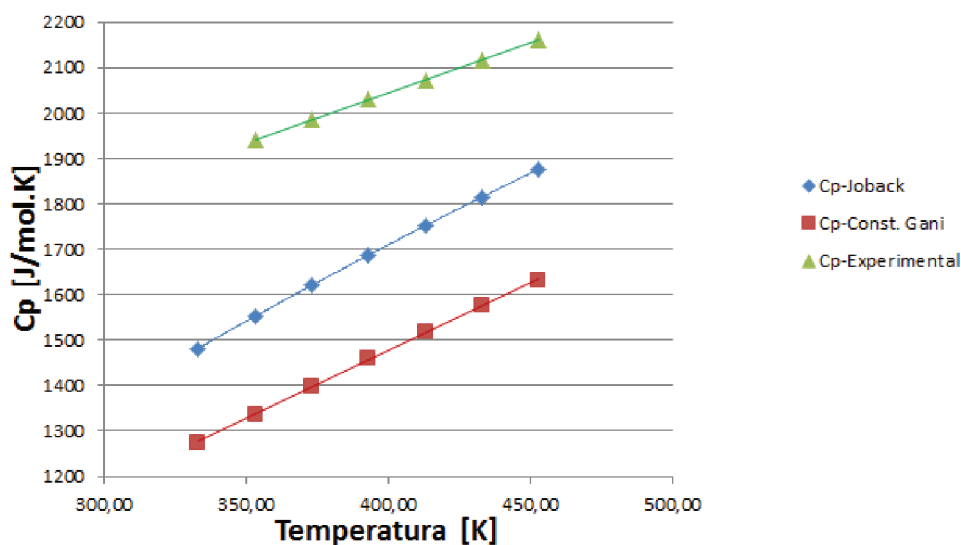


Figura 2.2: Capacidade calorífica *versus* Temperatura para a Tristearina

apresentou resultados satisfatórios para temperaturas na faixa de 400 à 450 K, faixa de temperatura que será utilizada da simulação da planta de produção de biodiesel, conforme observados nos gráficos 2.4 e 2.5. Dados de valores experimentais foram obtidos na literatura apenas para as substâncias tripalmitina e tristearina, portanto as conclusões obtidas acerca das correlações utilizadas serão extendidas as demais substâncias.

Doravante, para o cálculo de P_v será utilizado o a correlação de Lee-Kesler.

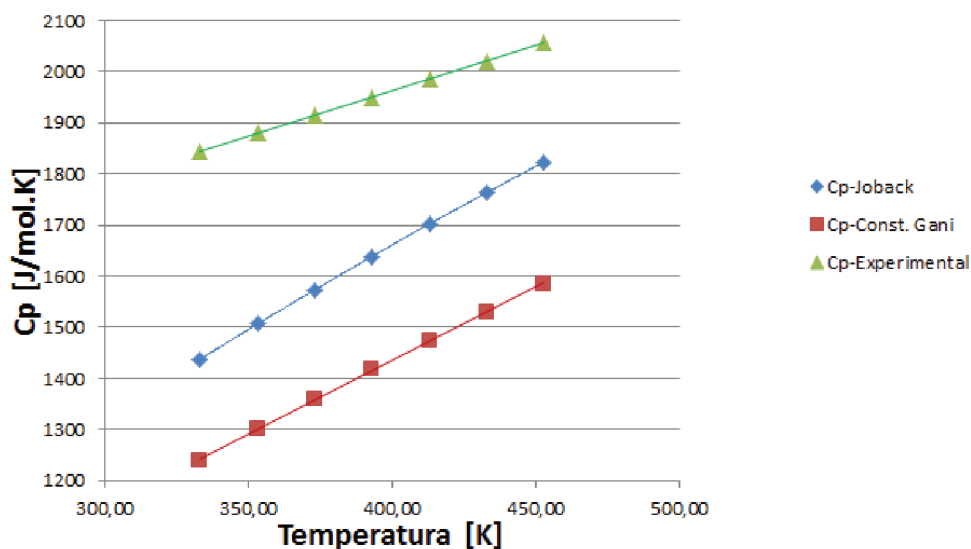


Figura 2.3: Capacidade calorífica *versus* Temperatura para a Trioleína

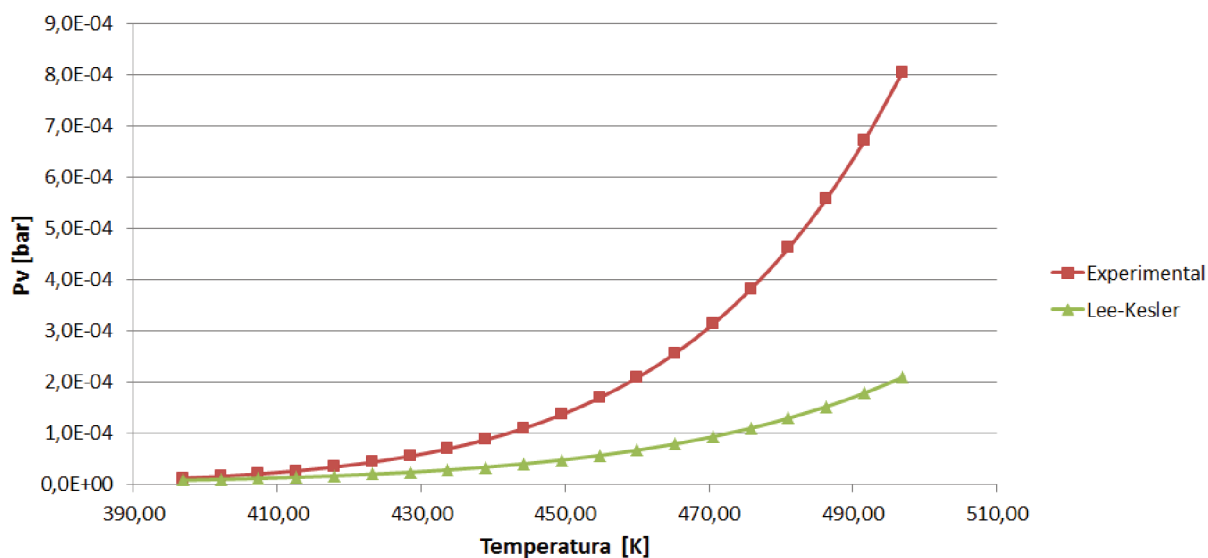


Figura 2.4: Pressão de vapor *versus* Temperatura para a Tripalmitina

2.4 Resultados e Discussão para os Metil-ésteres

Os métodos preditivos em estudo também foram aplicados na determinação das propriedades dos metil-ésteres, apresentados na tabela 2.15, que participam do processo de produção do Biodiesel e não constam no banco de dados do simulador COCO.

2.4.1 Temperatura Normal de Ebulição

Os valores de T_b foram estimados utilizando os métodos de contribuição de grupos de Joback, Constantinou e Gani, Marrero e Pardillo e Marrero e Gani. Os resultados

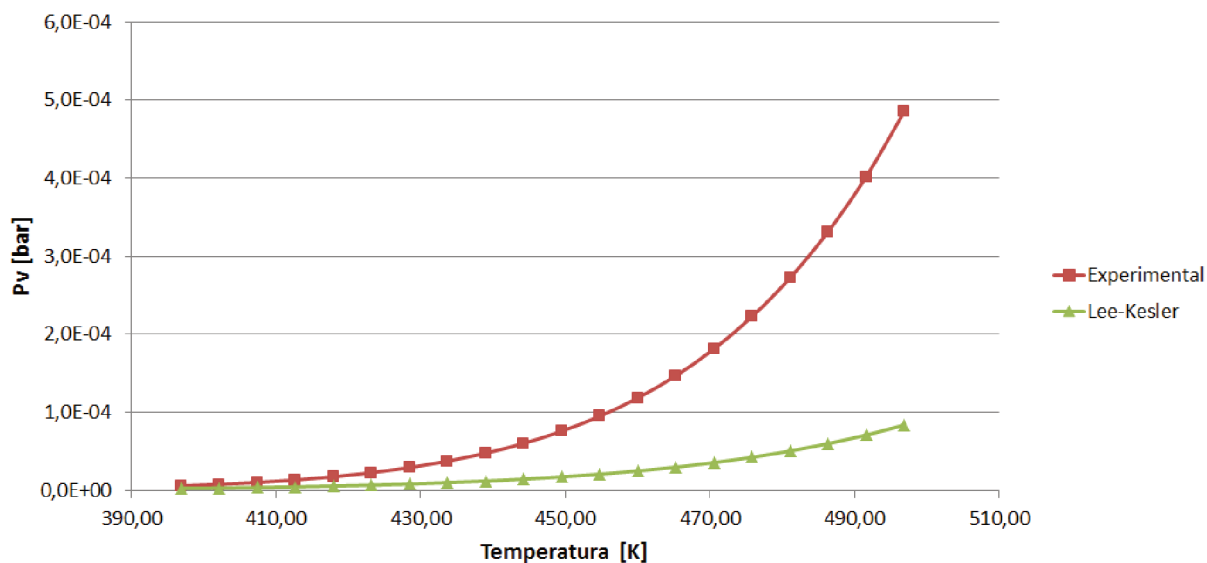


Figura 2.5: Pressão de vapor *versus* Temperatura para a Tristearina

Tabela 2.15: Compostos presentes no processo de produção do Biodiesel (Metil-ésteres).

Substância	Fórmula Química	Massa molar (g/mol)
Metil Palmitato (MP)	$C_{17}H_{34}O_2$	270,456
Metil Estearato (ME)	$C_{19}H_{38}O_2$	289,514
Metil Oleato (MO)	$C_{19}H_{36}O_2$	296,499
Metil Linoleato (ML)	$C_{19}H_{34}O_2$	294,483
Metil Linolenato (MLL)	$C_{19}H_{32}O_2$	292,467

obtidos estão na tabela 2.16. Os valores obtidos foram comparados com dados obtidos na literatura.

Tabela 2.16: Temperaturas normais de ebulição calculadas

Substância	$T_b(K)$			
	Joback	Const. e Gani	Marrero e Pardillo	Marrero e Gani
MP	646,58	580,98	531,34	586,77
ME	692,34	601,85	565,65	608,44
MO	696,5	601,83	534,61	610,33
ML	700,66	601,81	501,31	612,21
MLL	704,82	601,79	468,89	614,07

A tabela 2.17 compara os valores estimados com alguns valores obtidos na literatura.

Observando os dados apresentados na tabela 2.17, nota-se que o método de contribuição de grupos de Marrero e Gani se mostrou o mais preciso dentre os avaliados (menor DMR), portanto será o método utilizado para o cálculo da T_b doravante.

Tabela 2.17: Desvio médio das Temperaturas normais de ebulição calculadas e valores experimentais obtidos na literatura

Substância	T_b exp. (K) ^a	DMR %			
		Joback	Const. e Gani	Mar. e Par.	Mar. e Gani
MP	623	3,78	-6,74	-14,71	-5,82
ME	625	10,77	-3,70	-9,50	-2,65
MO	622	-11,98	-3,24	-14,05	-1,88
ML	639	9,65	-5,82	-21,55	-4,19
MLL	642	9,79	-6,26	-26,96	-4,35

^a (ROCHAYA, 2007)

2.4.2 Propriedades Críticas e fator acêntrico

Temperatura crítica

Os valores obtidos para temperatura crítica, T_c , utilizando os métodos de Joback, Constantinou e Gani, Wilson e Jasperson, Marrero e Pardillo, Tu e Marrero e Gani estão disponíveis na tabela 2.18.

Tabela 2.18: Temperaturas críticas calculadas

Sub.	T_c (K)					
	Joback	Const. e Gani	Wil. e Jasp.	Mar. e Pard.	Tu	Mar. e Gani
MP	811,52	749,18	733,06	759,01	769,10	760,31
ME	858,95	768,35	747,72	776,06	790,34	782,24
MO	866,94	769,34	752,42	ND	791,56	785,42
ML	875,31	770,34	757,17	ND	792,77	788,57
MLL	884,05	771,33	754,64	ND	793,98	791,67

Pressão crítica

Os valores obtidos para pressão crítica, P_c , utilizando os métodos de Joback, Constantinou e Gani, Wilson e Jasperson, Marrero e Pardillo e Marrero e Gani estão disponíveis na tabela 2.19.

Tabela 2.19: Pressões críticas calculadas

Substância	P_c (bar)				
	Joback	Const. e Gani	Wilson e Jasp.	Mar. e Pard.	Mar. e Gani.
MP	12,35	12,51	12,74	16,73	14,18
ME	10,84	11,08	11,21	14,40	13,04
MO	11,22	11,29	11,49	ND	13,19
ML	11,62	11,49	11,78	24,19	13,36
MLL	12,05	11,71	11,31	5,24	13,52

Validação dos dados de temperatura crítica e pressão crítica

A metodologia utilizada para a validação dos parâmetros críticos T_c e P_c foi feita utilizando os dados apresentados em Arvelos (2013), onde a metodologia é apresentada em detalhes, mas que sucintamente trata-se da obtenção de parâmetros regredidos T_c e P_c baseados em dados experimentais de pressão de saturação e densidade de líquidos. Os dados apresentados por Arvelos (2013) foram dispostos nas tabelas 2.20, 2.21 e 2.22 para avaliação dos métodos de predição utilizados.

Tabela 2.20: DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para os metil-ésteres a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})

Substância	Valores Regredidos ^a		Joback		Const. e Gani	
	T_c [K]	P_c [bar]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]
MP	766,20	15,88	5,92	-22,23	-2,22	-21,22
ME	793,39	14,80	8,26	-26,76	-3,15	-25,61
MO	772,87	14,85	12,17	-24,44	-0,46	-23,97
ML	806,26	16,00	8,56	-27,37	-4,45	-28,19
MLL	806,43	16,37	9,62	-26,39	-4,35	-28,47

^a (ARVELOS, 2013)

Tabela 2.21: DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para os metil-ésteres a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})

Substância	Valores Regredidos		Wilson e Jasp.		Mar. e Pard.	
	T_c [K]	P_c [bar]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]
MP	766,20	15,88	-4,32	-19,77	-0,94	5,35
ME	793,39	14,80	-5,75	-24,25	-2,18	-2,70
MO	772,87	14,85	-2,64	-22,62	ND	ND
ML	806,26	16,00	-6,09	-26,37	ND	51,19
MLL	806,43	16,37	-6,42	-30,91	ND	-68,00

Tabela 2.22: DMR dos valores calculados em relação aos valores de T_c e P_c regredidos para os metil-ésteres a partir de dados de pressão de saturação (P^{vp}) e densidade de líquidos (ρ^{liq})

Substância	Valores Regredidos		Tu		Mar. e Gani.	
	T_c [K]	P_c [bar]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]	DMR T_c [%]	DMR P_c [%]
MP	766,20	15,88	0,37	-	-0,77	-10,70
ME	793,39	14,80	-0,38	-	-1,41	-11,89
MO	772,87	14,85	2,42	-	1,62	-11,18
ML	806,26	16,00	-1,67	-	-2,19	-16,5
MLL	806,43	16,37	-1,54	-	-1,83	-17,41

Dentre os métodos apresentados o Método de Tu apresentou os menores valores de DMR para a predição da T_c , enquanto que o método de Marrero e Gani apresentou os menores valores de DMR para a predição da P_c .

Volume crítico

Para o cálculo do volume crítico, V_c , foram utilizados os métodos de Joback, Constantinou e Gani, Marrero e Pardillo e Marrero e Gani. A tabela 2.23 mostra os resultados obtidos.

Tabela 2.23: Volumes críticos calculados

Substância	$V_c [cm^3/mol]$			
	Joback	Const. e Gani	Mar. e Pard.	Mar. e Gani
MP	1013,5	1007,55	915,5	1009,18
ME	1125,5	1119,1	1021,7	1121,74
MO	1105,5	1102,95	960,3	1107,61
ML	1085,5	1086,75	891,9	1093,48
MLL	1065,5	1070,55	823,5	1079,35

Observa-se que, dentre os métodos utilizados todos apresentaram resultados próximos, com exceção do método proposto por Marrero e Pardillo. Na falta de dados que justifiquem a escolha de um método, o método de Marrero e Gani será utilizado, visto que foi o método que melhor prediziu a P_c e apresentou bons resultados na predição da T_c .

Fator acêntrico

Para a predição do fator acêntrico foram utilizados o método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani e as correlações de Poiling, Lee-Kesler, Edmister e Reid. A tabela 2.11 apresenta os valores obtidos.

Tabela 2.24: Fatores acêntricos obtidos

Substância	ω				
	Poiling	Const. e Gani	Lee-Kesler	Edmister	Reid
MP	0,8072	0,8948	0,8679	4,0857	0,7896
ME	0,8466	0,9732	0,9120	4,1661	0,7799
MO	0,8726	0,9622	0,9392	4,2215	0,7946
ML	0,8998	0,9510	0,9677	4,2793	0,8038
MLL	0,9264	0,9398	0,9956	4,3360	0,8162

Para a seleção do melhor método foram utilizados como referência os valores apresentados por Arvelos (2013). O DMR foi calculado e está disponível na tabela 2.25.

Conforme observado na tabela 2.25 o método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani apresentou os melhores ajustes (menores DMRs) aos dados obtidos na literatura, portanto será o método utilizado.

Tabela 2.25: Desvio médio do fator acêntrico, ω

Substância	ω lit. ^a	DMR %				
		Poiling	Const. e Gani	Lee-Kesler	Edmister	Reid
MP	0,89	-8,94	0,95	-2,09	360,93	-10,92
ME	0,94	-9,78	3,71	-2,81	343,96	-16,89
MO	1,07	-18,42	-9,85	-12,00	295,53	-25,55
ML	0,83	7,84	13,97	15,97	412,87	-3,67
MLL	0,86	8,06	9,62	16,13	405,77	-4,79

^a (ARVELOS, 2013)

2.4.3 Propriedades Termodinâmicas dos Gases Ideais

As propriedades termodinâmicas dos gases ideais a serem determinadas são a variação de entalpia de formação, variação da energia de gibbs de formação e a capacidade calorífica dos gases ideais, ΔH_f° , ΔG_f° e C_p° , respectivamente.

Os métodos de contribuição de grupos de Joback, Constantinou e Gani e Marrero e Gani serão utilizados para a predição das propriedades.

Variação da entalpia de formação, ΔH_f°

Conforme citado anteriormente, serão utilizados três métodos de contribuição de grupos para determinação do ΔH_f° , os métodos de Joback, Constantinou e Gani e Marrero e Gani. A tabela 2.26 apresenta os resultados obtidos para cada método.

Tabela 2.26: Variação da entalpia de formação.

Substância	$\Delta H_f^\circ [kJ/kmol]$		
	Joback	Const. e Gani	Mar. e Gani.
MP	-711,49	-710,23	-719,94
ME	-752,77	-751,76	-761,59
MO	-635,55	-640,30	-650,27
ML	-518,33	-528,83	-538,95
MLL	-401,11	-417,37	-427,63

Não há dados disponíveis na literatura para que seja efetuada a validação dos valores preditos, mas observa-se que os valores obtidos são muito próximos, portanto qualquer um dos métodos poderá ser utilizado para fins de simulação. Nesse trabalho, optou-se pela escolha do método de Constantinou e Gani.

Variação da energia de Gibbs de formação, ΔG_f^o

Conforme citado anteriormente, serão utilizados três métodos de contribuição de grupos para determinação do ΔG_f^o , os métodos de Joback, Constantinou e Gani e Marrero e Gani. A tabela 2.27 apresenta os resultados obtidos para cada método.

Tabela 2.27: Variação da energia de Gibbs de formação.

Substância	$\Delta G_f^o [kJ/kmol]$		
	Joback	Const. e Gani	Mar. e Gani.
MP	-218,11	-215,07	-187,74
ME	-201,27	-198,61	-171,62
MO	-121,05	-122,17	-95,09
ML	-40,38	-45,74	-18,56
MLL	39,39	30,70	57,97

Não há dados disponíveis na literatura para que seja efetuada a validação dos valores preditos, mas observa-se que os valores obtidos são muito próximos, portanto qualquer um dos métodos poderá ser utilizado para fins de simulação. Nesse trabalho, optou-se pela escolha do método de Constantinou e Gani.

Capacidade calorífica dos gases ideais, C_p^o

Para o cálculo da capacidade calorífica dos gases ideais, C_p^o , foram utilizados os métodos de contribuição de grupos de Joback e Constantinou e Gani. Como dados experimentais disponíveis na literatura para validação dos dados de C_p^o são escassos se faz necessário a utilização de um meio alternativo. O meio escolhido foi a utilização de dados de capacidade calorífica dos líquidos, C_{pl} , amplamente disponíveis na literatura. A relação entre C_p^o e C_{pl} pode ser representada de acordo com a correlação modificada de Rowlinson (eq. 2.41).

$$\frac{C_{pl} - C_p^o}{R} = 1,45 + 0,45(1 - T_r)^{-1} + 0,25\omega [17,11 + 25,2(1 - T_r)^{1/3}T_r + 1,742(1 - T_r)^{-1}] \quad (2.41)$$

Dados experimentais de C_{pl} foram obtidos de Pauly et al. (2014). Os gráficos 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 e 2.10 apresentam os resultados obtidos. Observa-se que o método de Joback apresentou melhores resultados, com médias dos desvios médios relativos igual à -9,5%, -9,7%, -10%, -11% e -13% para as substâncias metil palmitato, metil estearato, metil oleato, metil linoleato e metil linolenato, respectivamente. Isto posto, o método de Joback será utilizado para o cálculo da Capacidade calorífica dos gases ideais.

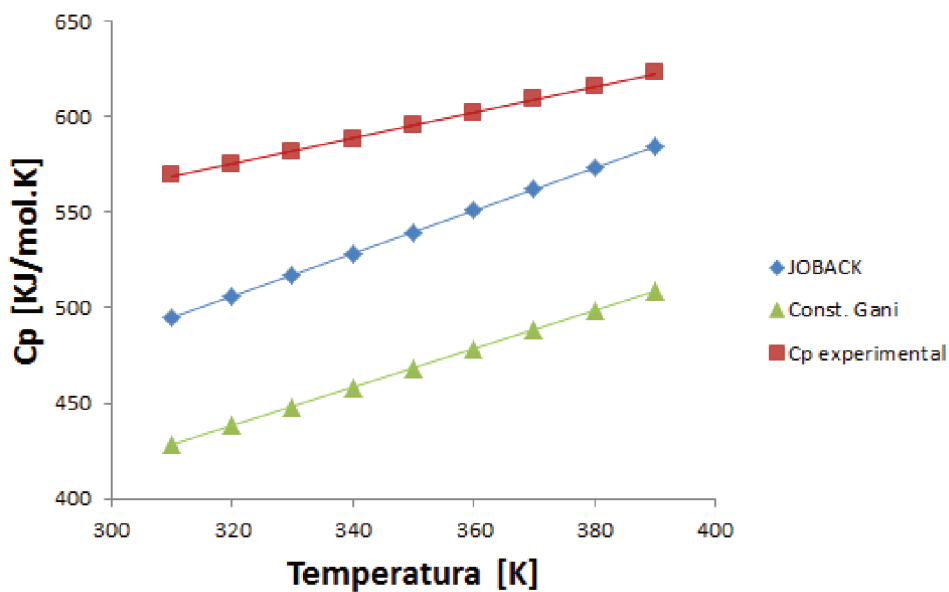


Figura 2.6: Capacidade calorífica do líquido *versus* Temperatura para o Metil Palmitato

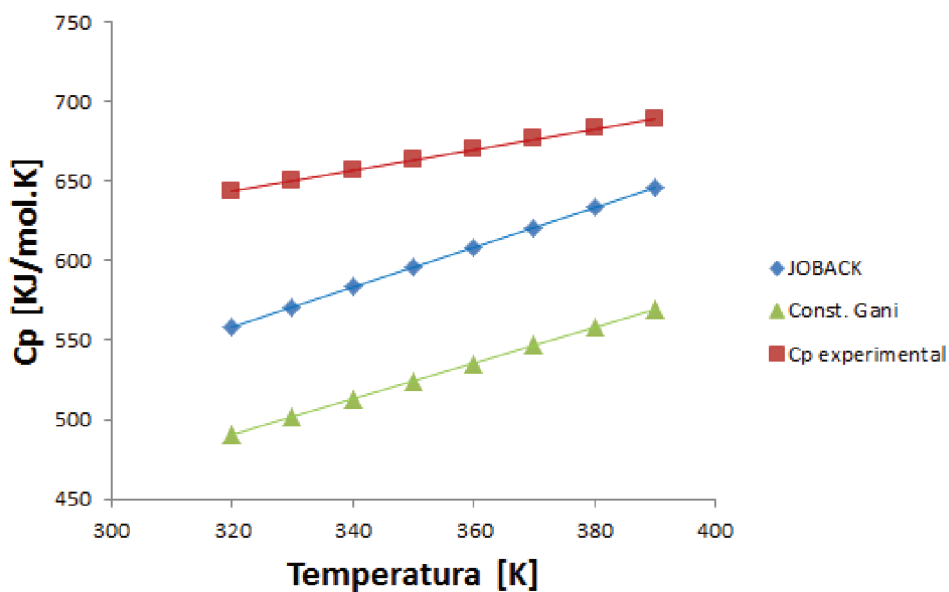


Figura 2.7: Capacidade calorífica do líquido *versus* Temperatura para o Metil estearato

Uma vez validado o método de Joback para o cálculo de C_p^o , têm-se que as constantes da equação 2.42 são dadas na tabela 2.28.

$$C_p^o = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (2.42)$$

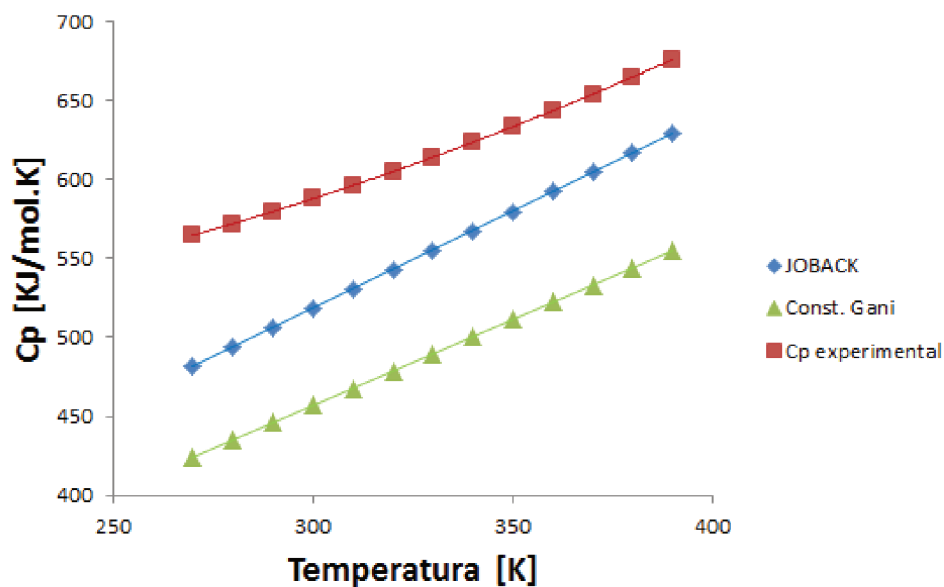
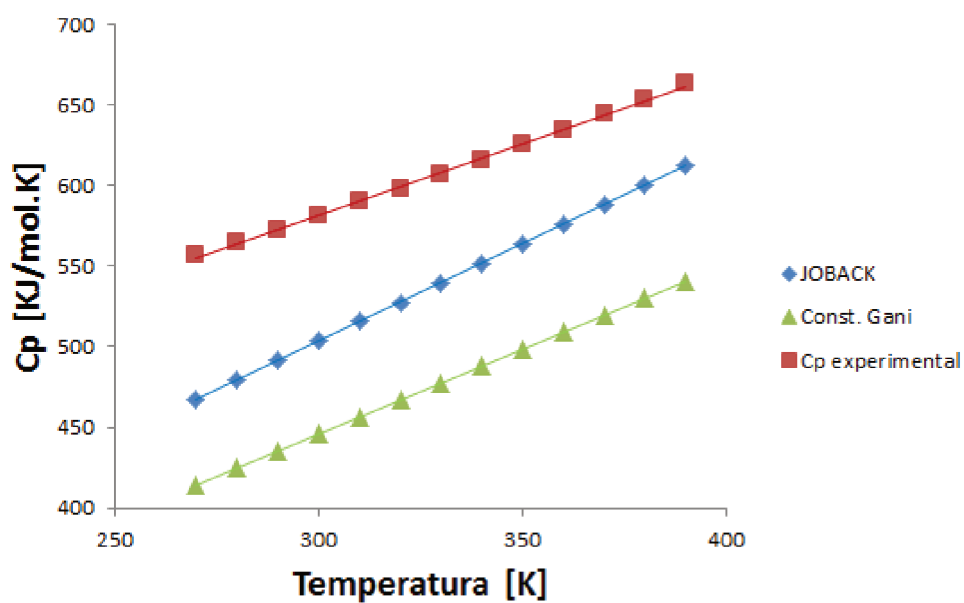
Figura 2.8: Capacidade calorífica do líquido *versus* Temperatura para o Metil OleatoFigura 2.9: Capacidade calorífica do líquido *versus* Temperatura para o Metil Linoleato

Tabela 2.28: Constantes da equação 2.42

Substância	$C_p^o = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$ [kJ/mol.K]				
	A	B	C	D	E
Metil Palmitato (MP)	11,69	1,56	-0,0008	1e-7	-1e-12
Metil Estearato (ME)	9,74	1,75	-0,0009	2e-7	7e-13
Metil Oleato (MO)	-4,29	1,77	-0,001	2e-7	-5e-14
Metil Linoleato (ML)	-18,31	1,79	-0,0011	3e-7	-4e-13
Metil Linolenato (MLL)	-32,34	1,81	-0,0012	3e-7	-4e-13

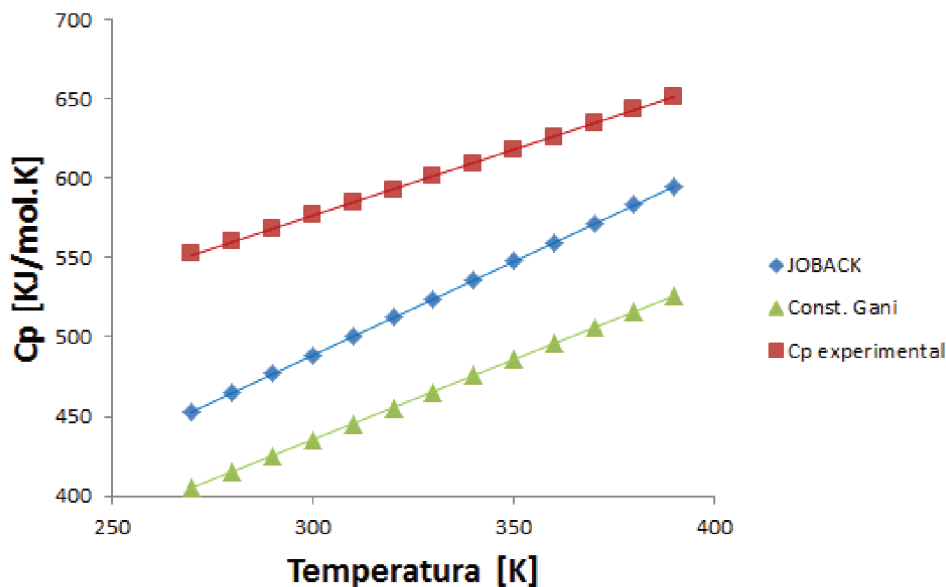


Figura 2.10: Capacidade calorífica do líquido *versus* Temperatura para o Metil Linolenato

2.4.4 Pressão de Vapor, P_v

Para o cálculo da Pressão de Vapor, P_v , foram utilizados as correlações de Ambrose-Walton e Lee-Kesler. A correlação de Ambrose-Walton apresentou distorções muito grandes, na faixa de 400%, quando comparados com valores experimentais obtidos na literature (SCOTT; MACMILLAN; MELVIN, 1952). A correlação de Lee-Kesler apresentou resultados satisfatórios na faixa de temperatura de 300 à 500 K, faixa de temperatura que será utilizada da simulação da planta de produção de biodiesel. Os resultados obtidos podem ser observados nos gráficos 2.11, 2.12, 2.13, 2.14 e , 2.15.

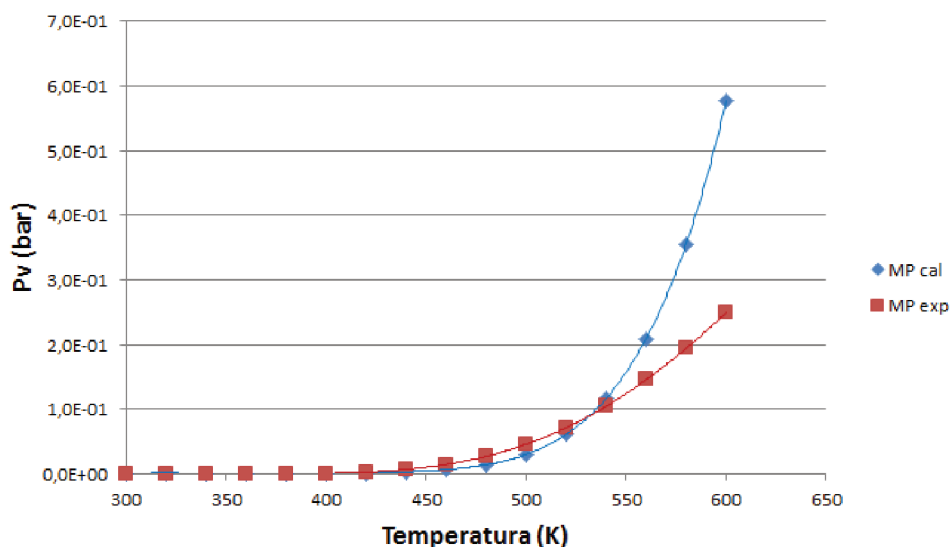
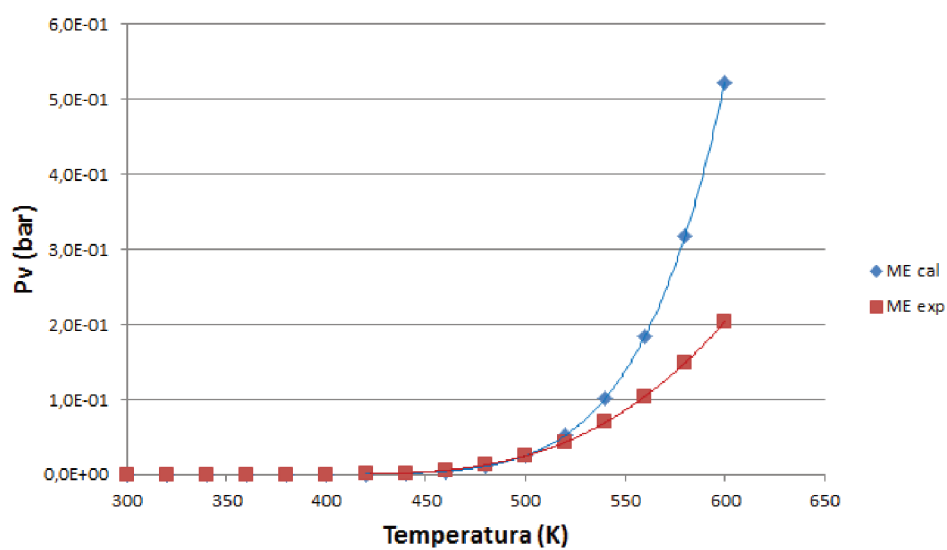
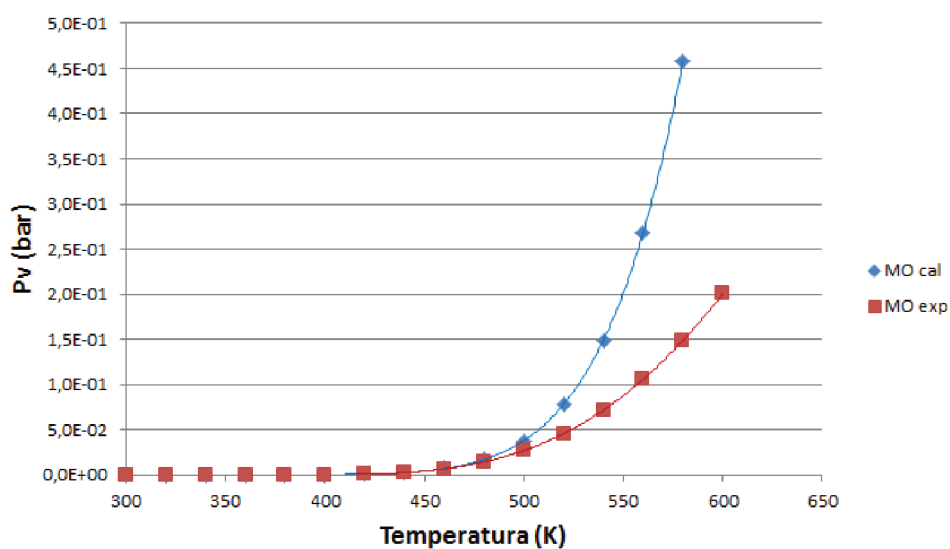
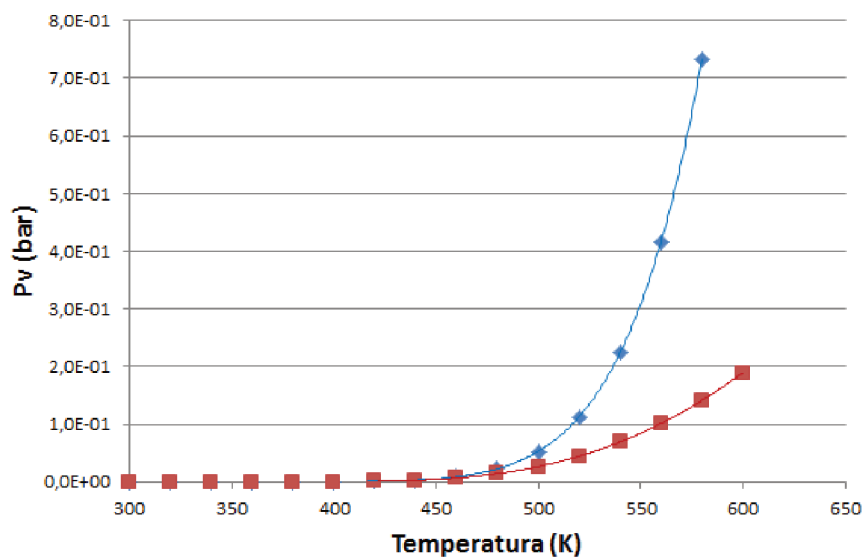
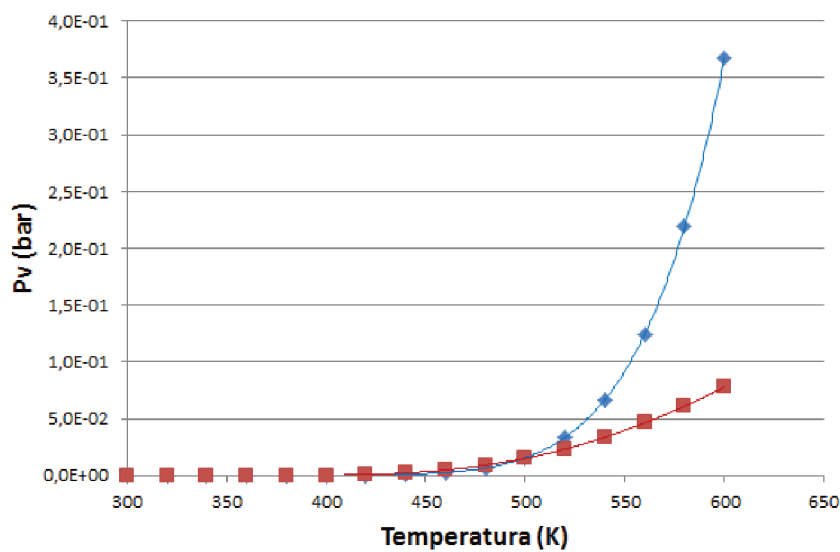


Figura 2.11: Pressão de vapor *versus* Temperatura para o Metil Palmitato

Doravante, para o cálculo de P^v será utilizado a correlação de Lee-Kesler.

Figura 2.12: Pressão de vapor *versus* Temperatura para o Metil EstearatoFigura 2.13: Pressão de vapor *versus* Temperatura para o Metil Oleato

Figura 2.14: Pressão de vapor *versus* Temperatura para o Metil LinoleatoFigura 2.15: Pressão de vapor *versus* Temperatura para o Metil Linolenato

CAPÍTULO 3

Simulação da Planta de Produção de Biodiesel

3.1 Introdução



Biodiesel é definido, de acordo com a *American Society for Testing Materials* (ASTM), como um combustível líquido, sintético proveniente de matéria prima renovável. É constituído por uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas originários de óleos vegetais ou de gordura animal. Óleos de origem vegetal contêm cerca de 97% de triglicerídeos (TG), além de ésteres de ácidos graxos, diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG) e ácidos graxos livre (ANIDEEV; STEPANOV; YERMAKOVA, 2012).

Triglicerídeos são ésteres de glicerina e ácidos graxos, sendo que os termos diglicerídeo e monoglicerídeo referem-se ao número de ácidos graxos na cadeia. A relação de triglicerídeos presentes em uma oleaginosa é variável e, geralmente a relação mássica/molar é dada em termos dos ácidos graxos presentes na estrutura da molécula (SILVA, 2012). A tabela 3.1 mostra as composições típicas de alguns óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel.

O biodiesel, sendo derivado de biomassa renovável pode substituir, em qualquer proporção, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em

Tabela 3.1: Composição de ácidos graxos de diversas fontes utilizadas na produção de biodiesel (MA; HANNA, 1999)

Ácido Graxo	Triglicerídeo	Girassol	Milho	Soja	Canola	Palma
Ácido Palmítico	Tripalmitina	6,08	11,67	11,75	3,49	42,80
Ácido Esteárico	Triestarina	3,26	1,85	3,15	0,85	4,50
Ácido Oléico	Trioleína	16,93	25,16	23,26	64,40	40,50
Ácido Linoleico	Trilinoleína	73,73	60,60	55,53	22,30	10,10
Ácido Linolênico	Trilinoleinina	0	0,48	6,31	8,23	0,20

outro tipo de geração de energia.

Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do *National Biodiesel Board* (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 18% a menos de monóxido de carbono; 47% a menos de material particulado e 67% a menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a qualidade de B100 adicionado ao diesel de petróleo, no B3 essas reduções ocorrem de modo proporcional (EPA, 2015).

O meio mais comum de produção do biodiesel é através da transterificação, isto é, uma reação química catalizada envolvendo um óleo vegetal e um álcool para produzir alquil-éster (biodiesel) e glicerol (figura: 3.1).

Na transesterificação de um triglicerídeo, o mesmo reage com um álcool (e.g., metanol) e produz uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerina. A estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 moles de álcool, mas um excesso de álcool é sempre utilizado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos (FALCAO, 2011). Metanol é o álcool mais comumente usado em reações de transesterificação. O catalisador utilizado pode ser básico, ácido ou enzimático.

É recorrente o questionamento da utilização do metanol em detrimento ao etanol na produção do biodiesel, uma vez que, no Brasil, a produção de etanol é largamente superior a do metanol. A utilização do metanol se deve à alguns fatores, tais como:

- As indústrias instaladas no Brasil são projetos ou pacotes tecnológicos oriundos de países onde é mais comum o uso do metanol.
- Na rota metílica, há possibilidade de uma retirada mais fácil da glicerina do produto final.
- O consumo específico do etanol é cerca de 40% maior e os investimentos e consumo de energia também são maiores que os necessário para o metanol.

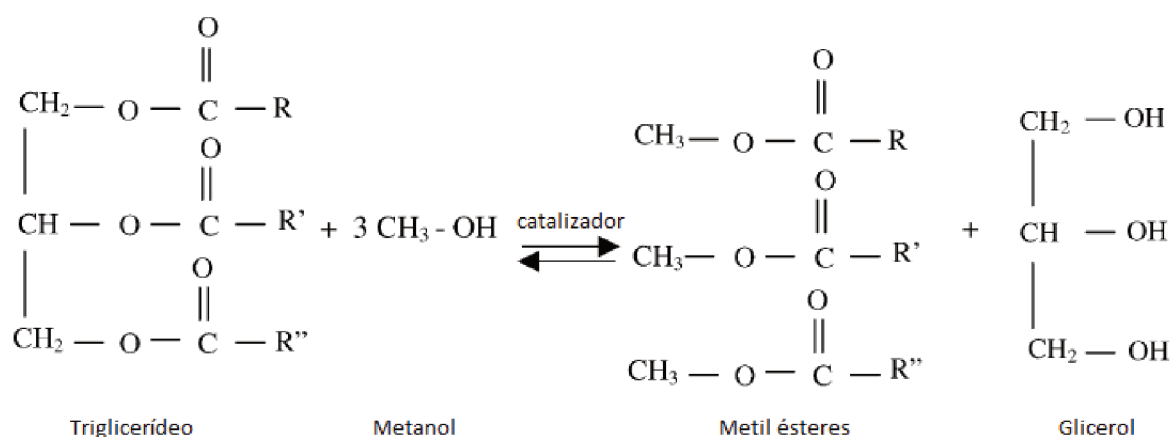


Figura 3.1: Representação esquemática da transesterificação de triglicerídeo (óleo vegetal) com metanol para a produção de metil ésteres (biodiesel).

Estima-se que 95% do biodiesel produzido no Brasil é feito pela rota metílica.

Diversos estudos avaliando o processo de produção de Biodiesel estão disponíveis na literatura. Vicente, Martínez e Aracil (2004) fizeram experimentos utilizando diferentes catalisadores básicos, metóxido de sódio, metóxido de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, na metanólise do óleo de girassol. A conversão obtida foi de 99,33%, 98,46%, 91,67% e 86,71% para os catalisadores metóxido de sódio, metóxido de potássio, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, respectivamente.

Jeong et al. (2004) realizaram a transesterificação do óleo de canola com metanol utilizando uma relação molar metanol/óleo de 10/1, temperatura de reação de 60°C e tempo de reação de 30 minutos, obtendo uma conversão de 98%.

Felizardo et al. (2006) estudaram a transesterificação de óleos de fritura com metanol na temperatura de 65°C com uma razão molar metanol/óleo de fritura 4,8:1, obtendo uma conversão de 90%.

Karmee e Chadha (2005) investigaram a transesterificação de *Pongamia pinnata* utilizando metanol como reagente e uma razão molar metanol:óleo de 10:1 a 60°C obtendo uma conversão de 92%.

Zhang et al. (2003) investigaram quatro diferentes processos de produção de biodiesel usando óleo de canola virgem e residual. Catálise ácida e básica foram investigadas. Suas análises mostraram que o processo de produção utilizando catalisador básico e óleo vegetal virgem requer o menor número de equipamentos, porém o custo da matéria prima foi o mais elevado. O uso de óleo residual para produzir biodiesel reduziu consideravelmente o custo da matéria prima. A conversão utilizada no reator de transesterificação (Zhang et al. (2003) utilizaram um reator de conversão fixa para fins de simulação) foi de 95% e a

pureza obtida de biodiesel de 99,7%.

3.2 Simulação do Processo

3.2.1 O Simulador COCO

Diversos são os softwares disponíveis para a simulação de processos industriais, dentre os mais conhecidos e utilizados no meio industrial têm-se o HYSYS e o Aspen Plus, ambos desenvolvidos pela AspenTech. Nesse trabalho optou-se pela utilização do software gratuito COCO (*CAPE-OPEN to CAPE-OPEN*). O *software* COCO (*CAPE-OPEN to CAPE-OPEN*) é um ambiente gratuito de simulação no estado estacionário que suporta o protocolo CAPE-OPEN, consistindo nos seguintes componentes:

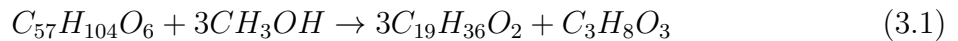
- **COFE**¹- o Ambiente de Fluxograma CAPE-OPEN é uma interface intuitiva à fluxogramas de plantas químicas com o usuário. COFE possui algoritmos de solução sequenciais que usam abertura automática de correntes. COFE mostra as propriedades das correntes, lida com conversão de unidades e provê funcionalidades de realizar gráficos. Fluxogramas COFE podem ser usados como uma operação unitária CAPE-OPEN; portanto, pode-se utilizar Fluxogramas COFE como uma operação unitária dentro de outro Fluxograma COFE (fluxograma dentro de um fluxograma) ou dentro de outros simuladores.
- **TEA**- Termodinâmica disponível no COCO para Aplicações em Engenharia, é baseado no código da biblioteca termodinâmica do ChemSep e inclui um banco de dados de mais de 400 compostos químicos comumente usados. O pacote exhibe mais de 100 métodos de cálculos de propriedades com suas derivadas analíticas ou numéricas.
- **COUSCOUS**- Pacote de Operações Unitárias Simples CAPE-OPEN que acompanha o COCO. Contém um divisor de correntes (*splitter*), um misturador de correntes (*mixer*), trocadores de calor (*heat-exchangers*), bombas (*pumps*) e reatores (*reactors*), dentre outras operações unitárias. ChemSep-LITE, uma versão limitada do ChemSep suportando um máximo de 10 componentes e 150 estágios, serve como uma operação unitária de destilação em equilíbrio no COCO. O ChemSep-LITE está incluído na instalação do COCO.
- **CORN**- Pacote Numérico de Reações CAPE-OPEN que acompanha o COCO e que facilita a especificação de qualquer tipo de cinética ou de reação no equilíbrio.

¹ *CAPE-OPEN Flowsheet Environment*

Unidades simples de reação, como reatores de equilíbrio, CSTR e reatores de escoamento empistonado (PFR) que podem usar o pacote CORN acompanha o pacote COUSCOUS.

3.2.2 Descrição do Processo

O processo de produção de biodiesel utilizando catalisador básico foi escolhido para simulação. O óleo de canola foi selecionado como a matéria prima utilizada para a produção de biodiesel e o mesmo será representado pela trioleína ($C_{57}H_{104}O_6$) (triglicerídeo em maior quantidade no óleo de canola), o metanol foi utilizado como álcool na reação de transesterificação. Metil oleato ($C_{19}H_{36}O_2$) foi utilizado para representar o biodiesel produzido. Por fim, têm-se o glicerol como sub-produto produzido na reação de transesterificação, conforme abaixo:



Devido à presença de componentes altamente polares, metanol e glicerol, o modelo NRTL foi utilizado para prever os coeficientes de atividade dos componentes na fase líquida (HYPROTECH, 2000) e a equação de SRK (*Soave-Redlich-Kwong*) utilizada como equação de estado na fase gasosa. Uma descrição mais detalhada para esse modelo pode ser obtida em Gess, Danner e Nagvekar (1991).

A capacidade da planta simulada foi baseada no trabalho desenvolvido por Zhang et al. (2003) que usou como referência a quantidade de resíduo de óleo de cozinha produzido por pessoa nos Estados Unidos (9 libras/ano). A capacidade final da planta foi definida como sendo igual à 8000 toneladas/ano de biodiesel.

O PFD do processo de produção do Biodiesel é mostrado na Figura 3.2. No processo de produção de Biodiesel simulado têm-se duas correntes de entrada, uma contendo trioleína a 60°C (Óleo de Canola), 400 kPa e uma vazão mássica de 1050 kg/h e outra contendo metanol (MeOH) puro a 50°C, 400 kPa e uma vazão mássica de 117 kg/h (valor calculado para que se tenha uma razão molar metanol/triglicerídeo na entrada do reator igual a 6). As duas correntes são alimentadas em um misturador (M-101) juntamente com uma terceira corrente, a de reciclo de metanol (Reciclo), a corrente resultante será alimentada no reator PFR (R-101), onde ocorre a transesterificação. A corrente de produto do reator é alimentada na primeira coluna de destilação (T-101), com intuito de recuperar o metanol não reagido no topo (corrente de reciclo do processo), o produto de fundo da primeira coluna de destilação é enviado à uma segunda coluna (T-102), que visa retirar o glicerol no topo. A terceira coluna de destilação (T-103) presente no processo tem o intuito de

obter o biodiesel com elevada pureza. A tabela 3.2 mostra as especificações das operações unitárias utilizadas no processo.

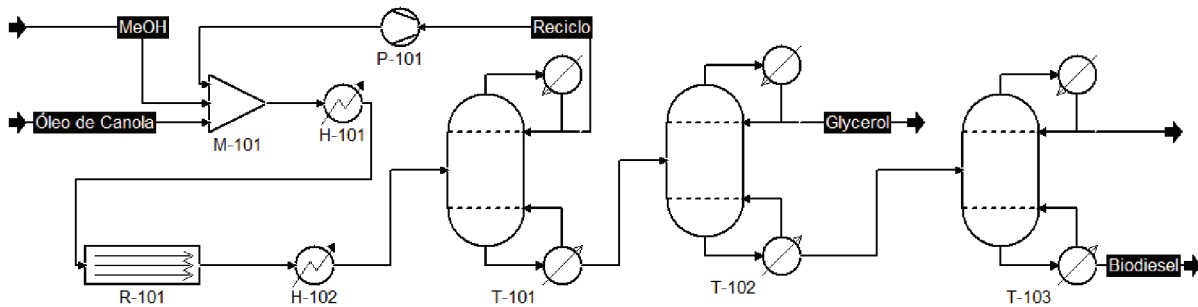


Figura 3.2: Processo de produção do Biodiesel via transesterificação alcalina.

Tabela 3.2: Especificações das operações unitárias usadas no processo de produção de Biodiesel

Equipamento	Variável especificada	Valor especificado
H-101 (aquecedor)	Temperatura	60°C
R-101 (reator)	(L x D)	(1 x 2,5), m
H-102 (aquecedor)	Temperatura	60°C
P-101 (bomba)	Pressão de saída	400 kPa
T-101 (coluna de destilação)	N e R_d	5 e 2
T-102 (coluna de destilação)	N e R_d	6 e 2
T-103 (coluna de destilação)	N e R_d	7 e 2

3.2.3 Dados Cinéticos

Cheng et al. (2010) e Portha et al. (2012) estudaram a reação de transesterificação do óleo de canola com metanol e propuseram três etapas intermediárias. Na primeira etapa, representada pela equação 3.2, o triglicerídeo (TG) reage com o metanol (MeOH) formando uma molécula de diglicerídeo (DG) e uma molécula de éster metílico (FAME). Em seguida, na segunda etapa, o diglicerídeo, formado na etapa anterior, reage com o metanol formando o monoglicerídeo (MG) e mais uma molécula de éster metílico (FAME). Na última etapa, o monoglicerídeo reage com o metanol formando glicerol (G) e mais uma molécula de metil éster. Estas reações são reversíveis.





As equações diferenciais representadas pelo sistema 3.5 representam a taxa de formação e consumo de cada espécie envolvida nas reações anteriormente apresentadas.

$$\begin{aligned}
\frac{d[TG]}{dt} &= -k_1[TG][MeOH] + k_2[FAME][DG] \\
\frac{d[DG]}{dt} &= k_1[TG][MeOH] - k_2[FAME][DG] - k_3[DG][MeOH] + k_4[FAME][MG] \\
\frac{d[MG]}{dt} &= k_3[DG][MeOH] - k_4[FAME][MG] - k_5[MG][MeOH] + k_6[FAME][G] \\
\frac{d[G]}{dt} &= k_5[MG][MeOH] - k_6[FAME][G] \\
\frac{d[FAME]}{dt} &= k_1[TG][MeOH] - k_2[FAME][DG] + k_3[DG][MeOH] - \dots \\
&\quad \dots - k_4[FAME][MG] + k_5[MG][MeOH] - k_6[FAME][G] \\
\frac{d[MeOH]}{dt} &= -k_1[TG][MeOH] + k_2[FAME][DG] - k_3[DG][MeOH] + \dots \\
&\quad \dots + k_4[FAME][MG] - k_5[MG][MeOH] + k_6[FAME][G]
\end{aligned} \quad (3.5)$$

A influência da temperatura na taxa de reação é dada pela equação de Arrhenius (Eq. 3.6):

$$k_i = k_{0_i} e^{-E_{a_i}/RT} \quad (3.6)$$

em que k_0 é o fator pré exponencial, E_a é a energia de ativação e R é a constante dos gases. Os valores numéricos obtidos de Cheng et al. (2010) são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Energia de Ativação e Fator pré exponencial.

Subscrito i	k_{0_i} [-]	E_{a_i} [J/mol]
1	65431,2	2,0e+10
2	58403,2	0,9e+10
3	105093,0	5,0e+17
4	10298,6	1,7e+17
5	92540,5	2,2e+15
6	67587,6	3,4e+09

3.2.4 Modelagem do Reator PFR

O reator PFR foi simulado no *software* Scilab ² com o intuito de obter a conversão da trioleína e o perfil de concentração das substâncias. Para tanto, foi efetuado o balanço material no reator PFR (o código em *Scilab* está disponível no apêndice B). O balanço material para as seis reações (diretas e inversas) é dado por:

$$\frac{dx_i}{dl} = \frac{\rho_b A_t r_i}{F_{EB}^0} \quad \text{sendo } i \text{ para as reações (3.2), (3.3) e (3.4)} \quad (3.7)$$

3.3 Construção do PFD

O primeiro passo para a construção do PFD no software COCO é a seleção dos compostos participantes em todo o processo, bastando para tal acessar o banco de dados, *PCDmanager* ³, do software e selecionar as substâncias. O *PCDmanager* possui mais de 400 compostos, porém compostos como trioleína e metil oleato não estão presentes, sendo assim necessária a inserção dos mesmos. Essa inserção pode ser feita adicionando-se composto por composto diretamente no *PCDmanager* (Apêndice C), bastando informar diversas propriedades da substância, tais como:

- Pressão crítica
- Temperatura crítica
- Volume crítico
- Fator acêntrico
- Capacidade calorífica
- etc...

Todas as propriedades necessárias para a construção do PFD foram previamente calculadas e discutidas no Capítulo 2.

Uma vez que os compostos foram inseridos procede-se a construção do PFD, inserindo-se todas as correntes e operações unitárias. O processo de construção do fluxograma está detalhado no apêndice A.

²O *software* Scilab fará uso do protocolo CAPE-OPEN para se comunicar com o COCO.

³*Pure Compound Data* é o banco de dados disponibilizado no *software* ChemSep, utilizados para modelagem de sistemas de destilação, absorção e extração.

3.4 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos estão resumidos na tabela abaixo e são comparados com a simulação efetuada por Zhang et al. efetuada no *software* HYSYS.Plant NetVers 2.1.3.

Tabela 3.4: Resultados obtidos

	Reciclo de metanol		Produto	
	Zhang et al.	Este trabalho	Zhang et al.	Este trabalho
Temperatura (°C)	28,2	29,44	193,7	176,4
Pressão (kPa)	20	20	10	10
Vazão mássica (kg/h)	111,19	116,87	999,88	1066,75
Fração mássica do Metanol	1	1	0	0,050
Fração mássica do Biodiesel	0	0	0,997	0,920
Fração mássica do Triglicerídeo	0	0	0	0,010
Fração mássica do Glicerol	0	0	0	0,019

A conversão obtida no reator PFR foi de 95%, exatamente a mesma considerada no trabalho de Zhang et al. (2003). O perfil de concentração das substâncias ao longo do reator pode ser observado na Figura 3.3.

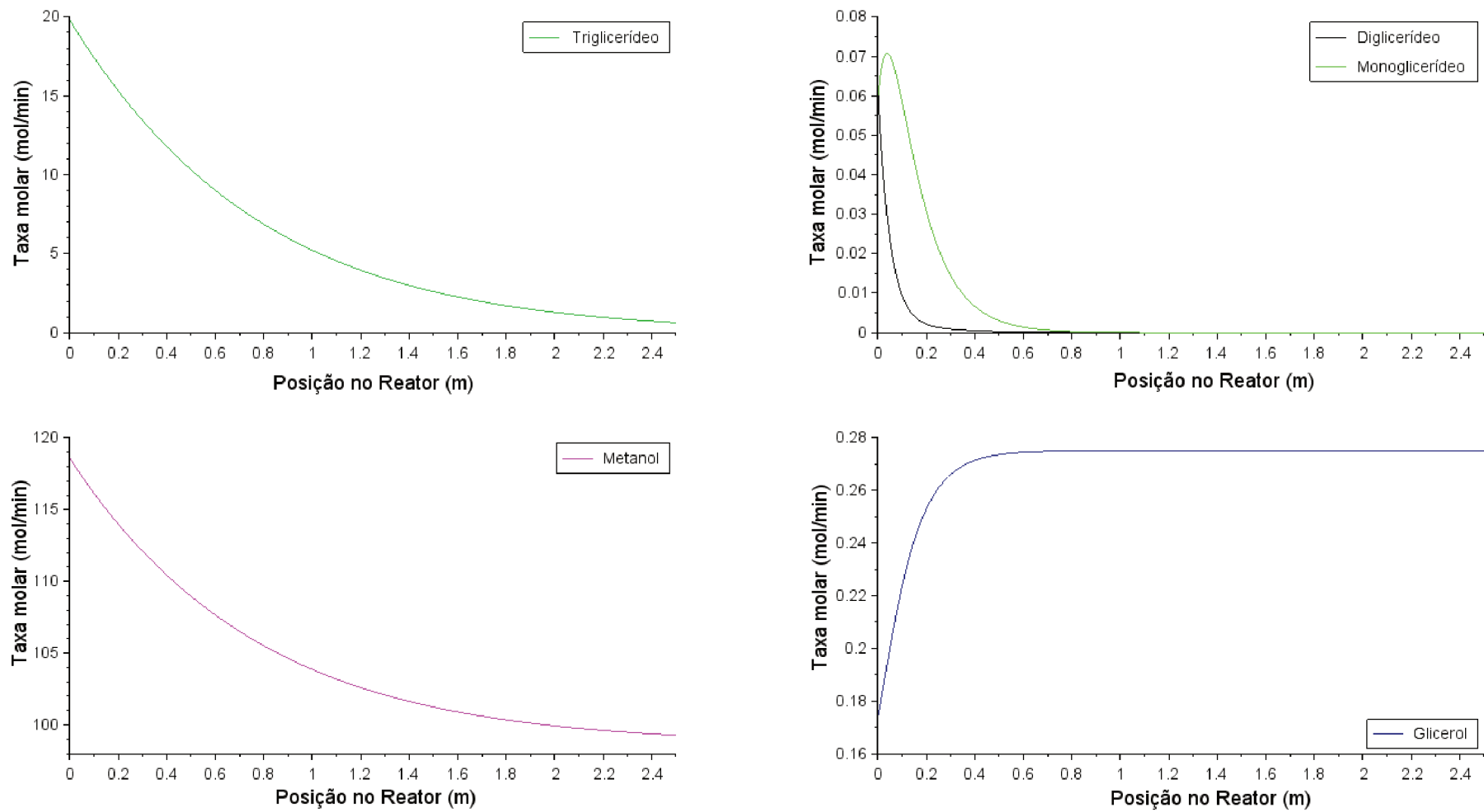


Figura 3.3: Perfil de concentrações no reator PFR

Pelo perfil de concentração dos produtos intermediários, diglicerídeos e monoglicerídeos, observa-se que os mesmos são produzidos na reações 3.2 e 3.3, respectivamente, para logo em seguida serem consumidos nas reações 3.3 e 3.4.

A pureza obtida na corrente Produto, 92% de Biodiesel, está aquém do que é especificado pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), 96,5%, portanto melhoramentos na parte de separação do processo (colunas de destilação) devem ser estudados com maior profundidade. Acredita-se que essa pureza “baixa” está relacionada às propriedades dos compostos previstas no Capítulo 2, uma vez que variações no número de estágios e na razão de refluxo das colunas de destilação foram efetuadas e alterações significativas na pureza da corrente Produto não foram observadas.

CAPÍTULO 4

Otimização aplicada à Análise de Risco na Planta de Produção de Biodiesel

4.1 Introdução



De acordo com Suarez (2011), desde que o mercado de biodiesel se estabeleceu no Brasil, diversos relatos sobre acidentes em usinas de biodiesel são reportados, tais como incêndios e explosões. Esses acidentes causam tanto perdas materiais como humanas. Vários especialistas salientam que a indústria de produção de biodiesel brasileira apresenta um nível de acidente muito alto quando comparado com outras de diversos segmentos. Ao redor do mundo o relato de acidentes em plantas de produção de Biodiesel são extremamente elevados, como citado por Romina, Selva e Jorge (2014), que contabilizou os acidentes no período de 2003 à novembro de 2013. A figura 4.1 mostra a frequência de acidentes nesse período.

Frequentemente, a causa principal dos acidentes nas indústrias de produção de biodiesel está diretamente relacionado à utilização do metanol, devido à sua alta inflamabilidade e à sua chama incolor. Sabe-se que o ponto de inflamação do metanol é 11°C, portanto em temperaturas de operação acima desta o metanol gera vapores em quantidade suficiente para inflamar em caso de uma faísca ou chama. O problema de explosão se torna iminente quando a concentração do metanol atinge 5,5%. A figura 4.2 mostra as principais causas

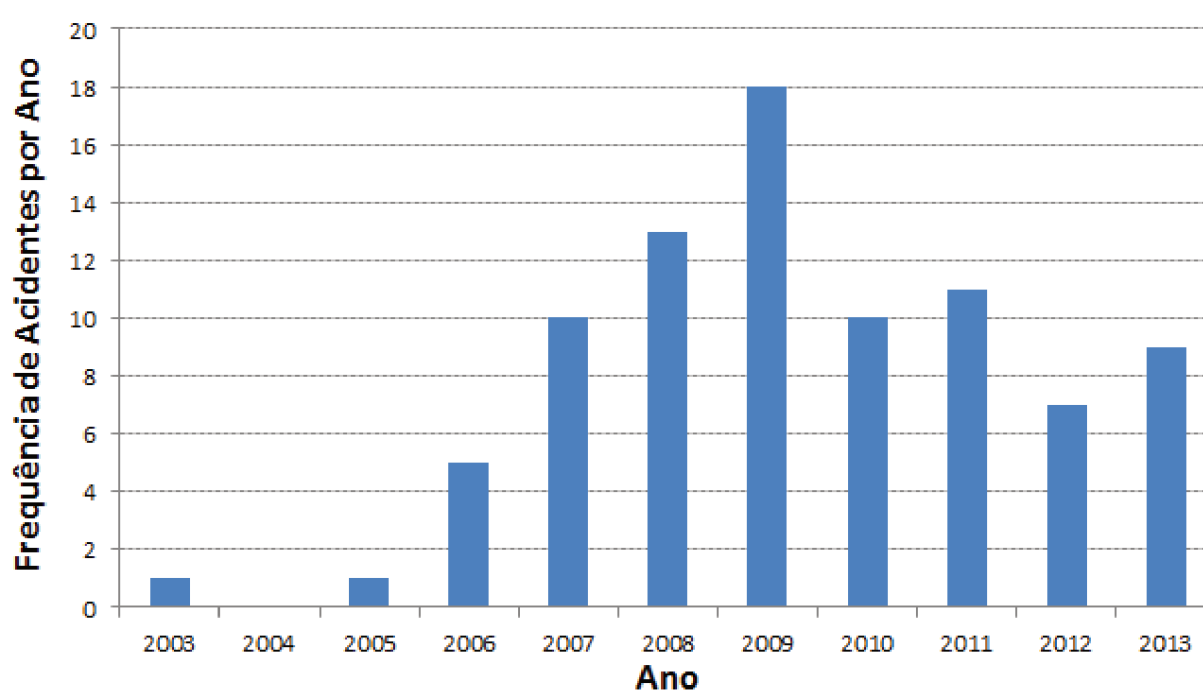


Figura 4.1: Número de acidentes em plantas de Biodiesel por ano (ROMINA; SELVA; JORGE, 2014).

de acidentes na indústria do Biodiesel (ROMINA; SELVA; JORGE, 2014).

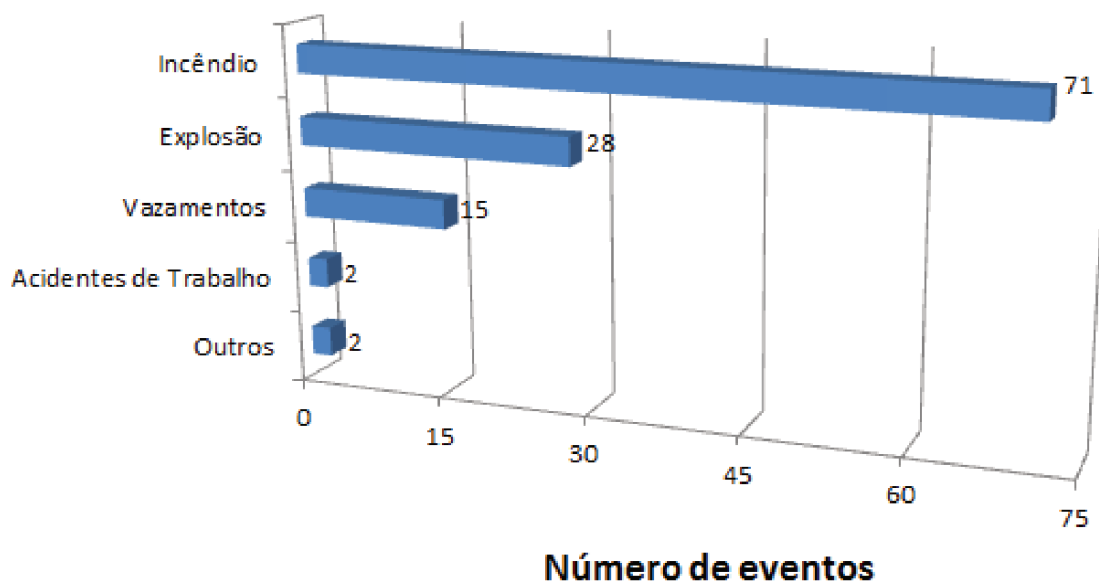


Figura 4.2: Número de acidentes por tipo na indústria do Biodiesel.

Diante da quantidade de acidentes presentes na indústria de produção de biodiesel, faz-se necessário a implementação de uma metodologia de análise de riscos, visando diminuir/dirimir os acidentes presentes. A metodologia a ser abordada nesse trabalho é implementada nas etapas iniciais da concepção do projeto da planta. Procedimentos de segurança podem ser implementados em qualquer etapa do processo, mas quando feito

em etapas iniciais (concepção do projeto) melhores resultados são obtidos. Em qualquer caso, investimentos significativos devem ser feitos em equipamentos, instrumentos, planos de emergência, etc. Esses investimentos diminuem o risco de acidentes associado à planta, porém aumentam o custo da mesma. Uma vez que esses interesses são conflitantes (custo de investimento vs custo de prevenção de acidentes) um valor ótimo deve ser obtido, esse valor ótimo pode ser obtido através de um procedimento de otimização aplicado à análise de riscos, procedimento que será apresentado nas seções que seguem.

4.2 Tipos de acidentes

Antes de apresentar o procedimento de otimização na análise de riscos é necessário compreender os diversos tipos de acidentes e seus desenvolvimentos. Acidentes podem ocorrer devido à diversos fatores, tais como falha em um equipamento, erro humano, corrosão, etc. Uma vez que o acidente ocorre, a evolução do mesmo dependerá do estado físico da substância, conforme indicado na figura 4.3.

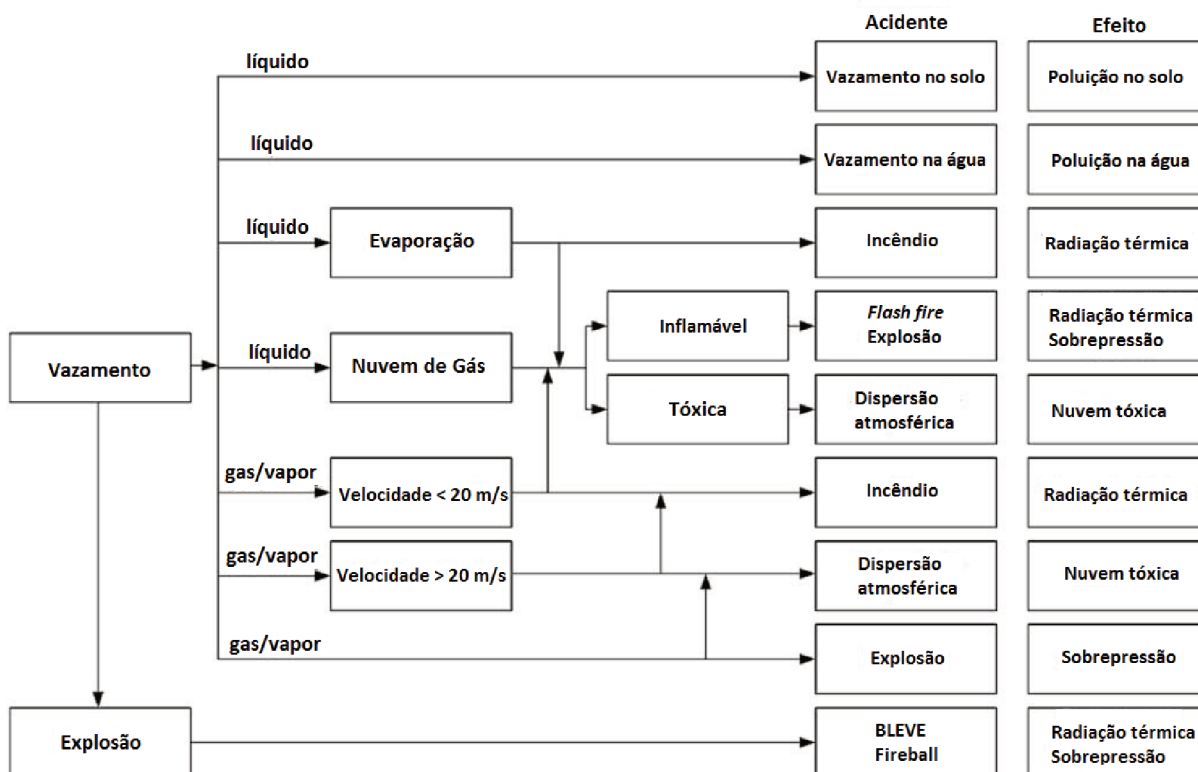


Figura 4.3: Diagrama esquemático dos diversos tipos de acidentes que podem ocorrer e seus efeitos (RONZA et al., 2009).

4.3 Procedimento de Otimização na Análise de Riscos

Para utilização do procedimento de Otimização na Análise de Riscos os seguintes aspectos devem ser levados em conta (MEDINA; ARNALDOS; CASAL, 2009):

- Custo dos equipamentos, C_{equip} , incluindo qualquer equipamento essencial para a operação da planta (instrumentação) e qualquer equipamento adicional necessário para alcançar o nível desejado de segurança (válvulas adicionais ou bombas, por exemplo).
- Custo dos acidentes, C_{acc} , que podem ocorrer de acordo com a análise de riscos. O custo de acidentes inclui diversos aspectos: custo devido aos danos às pessoas e ao meio ambiente, custos de perda de produção, etc.
- Custo total, C_{total} , que é a soma do custo dos equipamentos mais o custo de acidentes.

O custo dos equipamentos e o custo dos acidentes podem ser funções de uma ou mais variáveis, normalmente apenas uma variável é utilizada, sendo essa chamada de variável de decisão (D). Uma vez identificada a variável de decisão, a situação “ótima” será obtida através da otimização da função objetivo, FO.

4.3.1 O procedimento de otimização

Diversos métodos de otimização podem ser aplicados nas inúmeras áreas da engenharia química. Contudo, um ponto essencial para a aplicação de qualquer um dos métodos é o completo conhecimento do processo ou sistema para a obtenção da FO. A metodologia sugerida para o processo de obtenção da FO é apresentada a seguir, seus principais pontos são (MEDINA; ARNALDOS; CASAL, 2009):

Definição do sistema

O sistema pode ser definido como o *layout* da planta ou do equipamento onde os cálculos serão baseados.

Seleção das variáveis de decisão

Para um dado sistema, os pontos de referência usados são as variáveis que têm influência no projeto e seus riscos associados, ou seja, os acidentes em potencial e suas consequências. Essas variáveis são, normalmente, de natureza física (tamanho do equipamento) ou condições operacionais (pressão, temperatura, etc.).

Seleção dos acidentes significativos

Os acidentes selecionados como significativos (devido às suas consequências e frequências) são selecionados dependendo das características do sistema, das substâncias presentes, das condições de operação, do *layout* da planta, da distância da população, etc.

Cálculos dos efeitos

Envolve uma estimativa dos efeitos físicos de um acidente em função do tempo e da distância: explosão, intensidade da radiação térmica, concentração de uma substância tóxica.

Cálculo das consequências (Cálculo dos custos)

Uma vez que os efeitos são conhecidos, suas interações com alguns elementos darão origem às consequências dos acidentes: danos às pessoas, danos às propriedades (construções, equipamentos, etc.) e danos ao meio ambiente (poluição da água, solo, etc.).

- Cálculo do custo das consequências nas pessoas: o custo dos danos às pessoas é difícil de se estimar, porém alguns trabalhos nesse sentido foram desenvolvidos (RONZA et al., 2009).
- Cálculo do custo das consequências em equipamentos e propriedade: o custo de um equipamento, de acordo com o seu tamanho, pode ser calculado utilizando diversas metodologias, tais como a lei de potência. Os valores associados podem ser periodicamente atualizados através de literatura especializada.
- Cálculo dos custos indiretos: custos adicionais são originados pela perda de produção, danos à imagem da companhia, etc.

Obtenção da Função Objetivo (FO)

É um passo essencial no processo de otimização. Como se trata de um problema de custo, a FO deve estar em termos de moeda. A otimização poderia ser em função do número de fatalidades, porém essa abordagem geraria diversos conflitos, portanto utilizar um valor ótimo de fatalidades na FO nunca deve ser considerado.

A função objetivo deve apresentar uma relação entre o custo total, C_{total} e a variável de decisão D :

$$C_{total} = f(D) \quad (4.1)$$

O custo total pode ser expresso como:

$$C_{total} = \sum_{i=1}^{i=ni} C_{equip} + \sum_{j=1}^{j=nj} C_{acc} \quad (4.2)$$

e o custo de acidente como:

$$C_{acc} = C_p + C_{property} + C_{env} + C_{indirect} \quad (4.3)$$

em que C_p , $C_{property}$, C_{env} e $C_{indirect}$ correspondem ao custo de danos às pessoas, às propriedades, ao meio ambiente e aos indiretos, respectivamente.

O custo do dano à população inclui indenizações por fatalidades, danos às pessoas e evacuação da população. Custos indiretos incluem perda na produção devido à parada, perda na imagem da empresa, etc.

Estabelecimento das restrições

Um problema de otimização será, provavelmente, sujeito à restrições. Essas restrições podem ser níveis de tolerância, valores que não podem ser excedidos, tais como valores de pressão e temperatura de um equipamento até investimentos em uma planta.

O procedimento de otimização pode ser resumido de acordo com a figura 4.4.

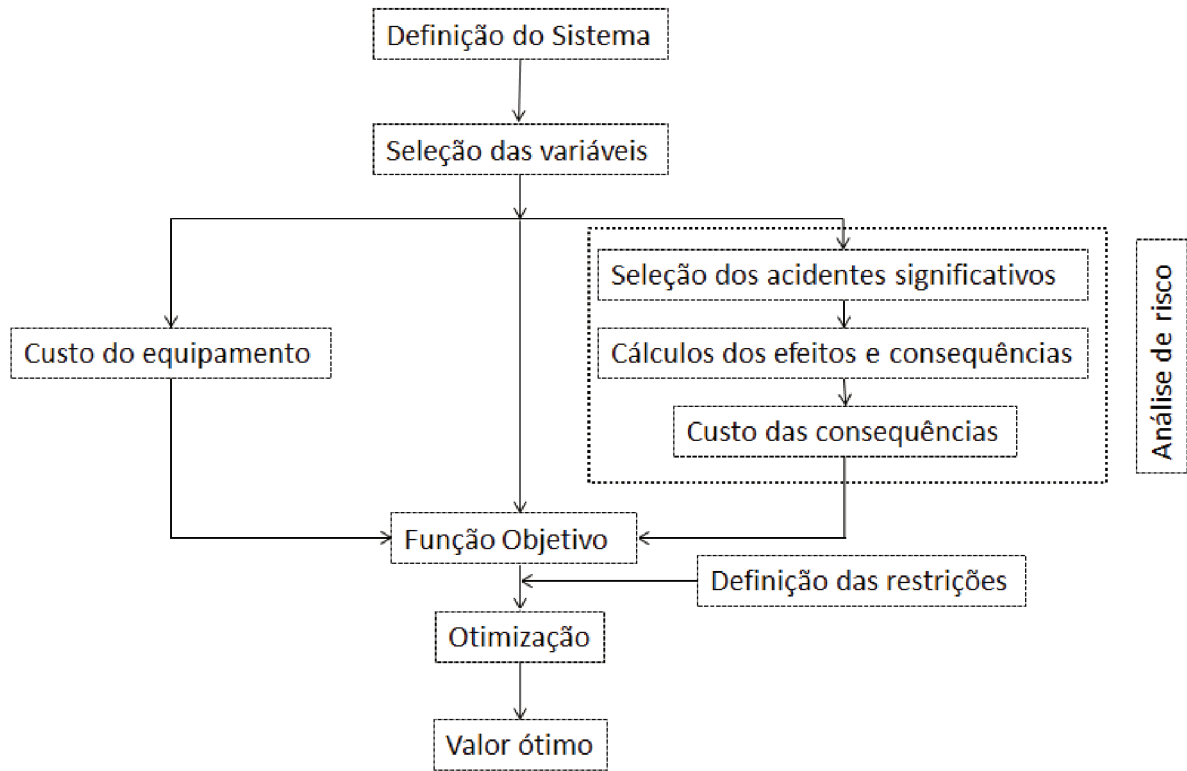


Figura 4.4: Metodologia de otimização.

4.4 Estimativa dos Custos

Um aspecto essencial, e que será discutido nos tópicos que seguem, para o procedimento de otimização na análise de risco é a estimativa dos custos associados aos danos causados por um acidente.

4.4.1 Custo das consequências para as pessoas

O custo das consequências para as pessoas deve incluir o custo das fatalidades (C_K) mais o custo de danos às pessoas ($C_{I,K}$) e o custo associado à evacuação das pessoas (C_{Ed_E}) (RONZA et al., 2009)

$$C_P = N_K C_K + N_{I,K} C_{I,K} + N_E C_{Ed_E} \quad (4.4)$$

em que N_K , $N_{I,K}$ e N_E correspondem ao número de fatalidades, de danos às pessoas e de pessoas evacuadas, respectivamente.

O número de fatalidades em um dado acidente pode ser estimado utilizando uma abordagem determinística de análise de risco, que envolve a estimativa dos efeitos usando um modelo matemático apropriado, tal como o modelo de vulnerabilidade de Eisenberg, método que faz uso da equação matemática conhecida como Probit. A equação Probit representa uma relação entre a intensidade do efeito causador do dano e a variável de Probit, onde esta diretamente ligada à probabilidade de observação do dano.

A relação entre a probabilidade de um efeito, N_K , e a sua função probit correspondente, Pr , é dada pela equação 4.5.

$$N_K = 50 \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{Pr - 5}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad (4.5)$$

em que erf é a função erro.

A variável Pr pode ser expressa como:

- Nuvem tóxica: $Pr = a + b \times \ln \left(\int C^n dt \right)$

em que a , b e n são constantes que descrevem a toxicidade da substância, C é concentração (mg/m^3) e t o tempo de exposição (min).

- Radiação térmica: $Pr = -36,38 + 2,56 \times \ln (q^{4/3} \times t)$

em que q é a radiação térmica (W/m^2) e t o tempo de exposição (s).

Na análise de risco clássica apenas o número de fatalidades é levado em conta. Visando adicionar o termo que se refere aos danos às pessoas há a necessidade de uma expressão que calcule o respectivo dano (RONZA et al., 2006)

$$N_{I,K} = e N_K^f \quad (4.6)$$

em que e e f são constantes que dependem do tipo de acidente e estão disponíveis na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Constantes da equação 4.6

	e	f
Nuvem tóxica	34	0,54
Incêndio	3	0,86
Explosão	7	0,76
Outros acidentes	6	0,77

Uma vez que o número de fatalidades e danos às pessoas foi estimado é necessário associar um valor para essas consequências. É óbvio que associar um valor à vida humana ou ao dano causado à ela gerará várias discussões, porém é o único caminho para uma compensação decorrido um acidente. O critério utilizado para valorar esses aspectos foi desenvolvido por Ronza et al. (2009), sugerindo diferentes custos para fatalidade e danos as pessoas. Os custos são de €206.000 para fatalidades e €92.000 para danos severos. Os valores apresentados são válidos para a Espanha e variam de país para país.

4.4.2 Custo das consequências no equipamento

No caso de plantas e de equipamentos comuns os custos podem ser calculados e atualizados utilizando literatura especializada, tal como CEPCI (2015).

4.4.3 Custo dos danos as propriedades e as estruturas

Este custo pode ser estimado para uma unidade específica ou para uma área afetada, incluindo a planta do processo, área de estocagem, etc.

4.4.4 Custo dos danos ao meio ambiente

Danos ao meio ambiente podem ser classificados em função do objeto afetado (solo, água, ar ou biosfera). Vários trabalhos estão disponíveis na literatura com o intuito de valorar danos ao meio ambiente, tais como (BATEMAN et al., 2002), Boardman et al. (2001), Cohen (1986) e Lasat (2000).

4.4.5 Custos indiretos

São os custos originados pela interrupção da produção, assim como aqueles associados à danos na imagem da empresa.

4.5 Função Objetivo

Usando todas as informações anteriores, a função objetivo pode ser estabelecida. Em termos gerais, têm-se:

$$C_{total} = \sum_{i=1}^{i=ni} C_{equip} + N_K C_K + N_{I,K} C_{I,K} + N_E C_E d_E + C_{property} + C_{env} + C_{indirect} \quad (4.7)$$

assim, o problema de otimização pode ser representado como:

$$\begin{aligned} \text{Minimizar } C_{total} &= \sum_{i=1}^{i=ni} C_{equip} + N_K C_K + N_{I,K} C_{I,K} + N_E C_E d_E \\ &\quad + C_{property} + C_{env} + C_{indirect} \\ \text{s.a } &: \text{Conjunto de restrições} \end{aligned}$$

4.6 Estudo de Caso: Planta de Produção de Biodiesel

Vários trabalhos na literatura abordando a planta de produção de biodiesel estão disponíveis, e dentre os mais relevantes está o trabalho desenvolvido por Zhang et al. (2003), onde quatro diferentes processos comerciais de produção de biodiesel são avaliados, porém a avaliação é feita apenas no âmbito tecnológico e econômico, nenhuma abordagem no que diz respeito à análise de risco foi efetuada.

Com o intuito de efetuar uma análise de risco no processo de produção de biodiesel neste trabalho, deve-se, antes de tudo, identificar os possíveis pontos (equipamentos, substâncias, condições do processo, etc) capazes de gerar um acidente. Como citado em seções anteriores, o metanol é uma das principais causas de acidentes na planta de biodiesel. O maior perigo do metanol é a sua inflamabilidade e toxicidade. Ele pode ser absorvido quando em contato com a pele ou inalado através do sistema respiratório. O contato com o metanol pode causar ressecamento da pele e dermatite. A inalação do metanol pode causar reações adversas no sistema nervoso central, incluindo dores de cabeça, convulsões e até a morte.

Fazendo uso da figura 4.5, os principais “pontos” de possíveis acidentes na planta podem ser enumerados na tabela 4.2.

Uma vez que os principais cenários com potenciais acidentais foram identificados, alterações no processo podem ser propostas visando diminuir os potenciais desses cenários. Uma proposta de alteração será apresentada na seção que segue.

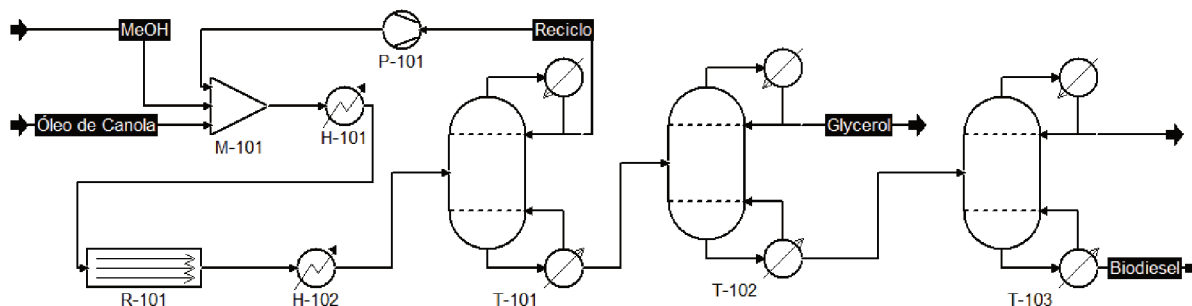


Figura 4.5: Processo de produção do Biodiesel (identificação dos possíveis acidentes com metanol).

Tabela 4.2: Lista de cenários com potenciais acidentais relacionados ao metanol.

Cenário	Equip./corrente	% de metanol	Fase	P [KPa]	T [°C]
1	Tanque de armazenamento ^a	100	Líquida	101	25
2	R-101	60-85	Líquida	400	60
3	MeOH	100	Líquida	400	25
4	H-101	85	Líquida	400	60
5	P-101	98	Líquida	400	30

^a Não está representado na figura 4.5 porém subentende-se a presença do mesmo conectado à corrente MeOH.

4.6.1 Avaliação da quantidade de tanques de armazenamento de metanol

O tanque de armazenamento de metanol, que corresponde ao Cenário 1 da tabela 4.2, é fonte de vários acidentes no processo de produção de Biodiesel. Uma tentativa de diminuir a quantidade de acidentes é a utilização de vários tanques menores para o armazenamento do metanol, diminuindo assim a quantidade liberada em caso de vazamento em um tanque. O volume total de estocagem corresponde à 5 m^3 de metanol, de acordo com o trabalho desenvolvido por Zhang et al. (2003), e o acidente a ser considerado será um vazamento seguido de incêndio. Demais condições pertinentes aos cálculos estão disponíveis na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Condições consideradas no Cenário 1.

Substância	Metanol
Temperatura	25°C
Pressão atmosférica	101325 Pa
Pressão do tanque	101325 Pa

Considerando o número de tanques como a variável de decisão, os custos de equipamento e de acidentes podem ser estimados e em seguida otimizados.

Custo de equipamento, C_{eqq}

O custo de equipamento pode ser estimado utilizando dados disponíveis em CEPCI (2015). Considerando o custo em dólar americano (Setembro 2015) de um tanque de estocagem de aço inox em função do volume V têm-se:

$$C_{eqq} = 9,64 \times 10^4 \left(\frac{V}{5} \right)^{0,53} \quad (4.8)$$

O volume total de estocagem (V_T) pode ser dividido em N tanques de estocagem do mesmo volume:

$$V = \frac{V_T}{N} \quad (4.9)$$

Portanto o C_{eqq} pode ser obtido em função do volume total de estocagem (V_T) e do número de tanques (N):

$$C_{eqq} = 4,11 \times 10^4 \left(\frac{V_T}{N} \right)^{0,53} \quad (4.10)$$

Custo de acidente, C_{acc}

Nesse estudo de caso o Custo de acidente, C_{acc} , será calculado utilizando apenas as consequências às pessoas. O custo das consequências às pessoas foi definido anteriormente como sendo a soma do custo de fatalidades, de danos às pessoas e o custo de evacuação.

$$C_P = N_K C_K + N_{I,K} C_{I,K} + N_E C_{EdE} \quad (4.11)$$

O termo N_K pode ser calculado utilizando a equação 4.5, ou seja

$$N_K = 50 \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{Pr - 5}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad (4.12)$$

em que Pr , de acordo com Pietersen (1990), para radiação térmica é dado por

$$Pr = -36,38 + 2,56 \ln(t.q^{4/3}) \quad (4.13)$$

em que t é o tempo de exposição e q o termo correspondente a intensidade da radiação térmica em função da distância. O termo q foi calculado utilizando modelos apropriados obtidos em Casal (2008). Considerando t como sendo 30 s, conforme recomendado por Casal (2008), pode se obter o gráfico 4.6, que corresponde ao termo $(t.q^{4/3})$ em função número de tanques utilizados.

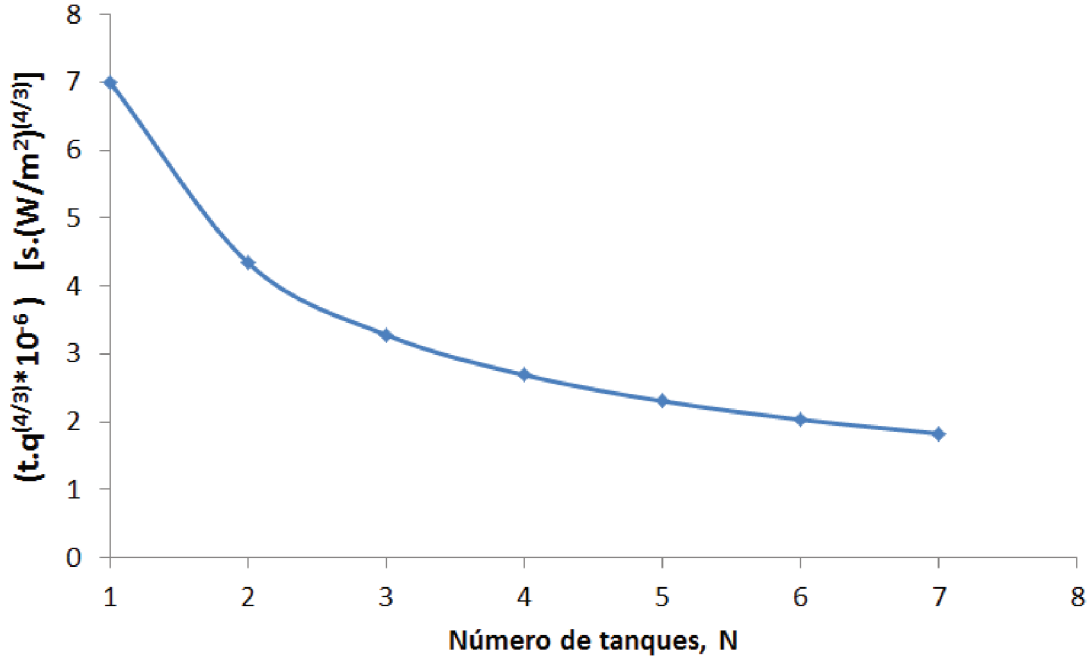


Figura 4.6: Radiação térmica em função do número de tanques

Uma vez que o termo N_K foi determinado, o cálculo de $N_{I,K}$ é possível utilizando a equação 4.6 e os valores das constantes e e f na tabela 4.1 (RONZA et al., 2006), assim

$$N_{I,K} = 3N_K^{0,86} \quad (4.14)$$

Custo total, C_{total}

Uma vez que o custo dos equipamentos (C_{eqq}) e o custo de acidentes (C_{acc}) foram determinados, o custo total (C_{total}) pode ser obtido de acordo com a equação a seguir

$$C_{total} = 9,64 \times 10^4 (N)^{-0,53} + 2,30 \times 10^5 N_K + 10,30 \times 10^4 N_{I,K} \quad (4.15)$$

Procedimento de Otimização

Uma vez que o FO foi estabelecida o problema de otimização pode ser estruturado como:

$$\text{Minimizar } C_{total} = 9,64 \times 10^4 (N)^{-0,53} + 2,30 \times 10^5 N_K + 10,30 \times 10^4 N_{I,K}$$

em que

$$N_K = 50 \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{Pr - 5}{\sqrt{2}} \right) \right]$$

$$Pr = -36,38 + 2,56 \ln(t.q^{4/3})$$

$$N_{I,K} = 3N_K^{0,86}$$

O procedimento de otimização se trata de uma otimização paramétrica em que variou-se o número de tanques (N), a variável de decisão, obtendo-se valores para o custo total C_{total} . A figura 4.7 apresenta, além do C_{total} , as curvas dos custos de acidente e de equipamentos.

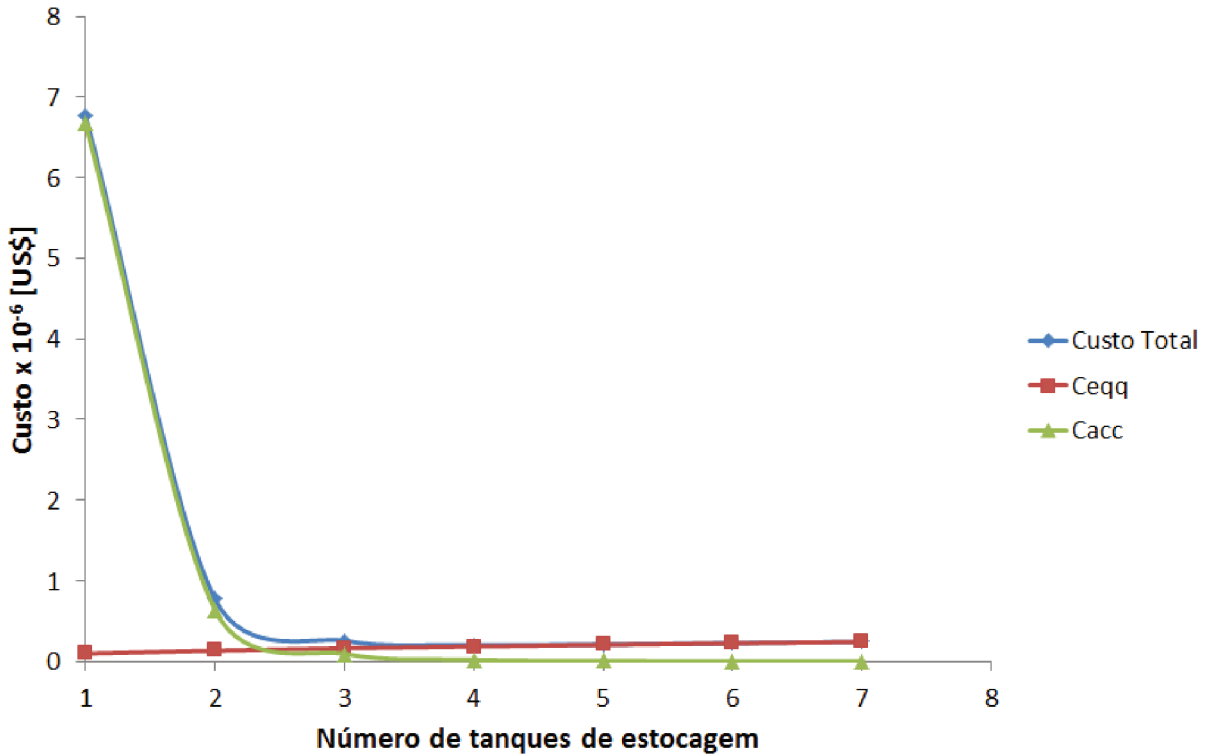


Figura 4.7: Custo total em função no número de tanques de estocagem para o cenário 1

Observa-se na figura 4.7 um decréscimo considerável no custo total, C_{total} , quando o número de tanques de estocagem passa de um para dois. Observa-se que o aumento do número de tanques pouco influencia o custo total a partir de três tanques de estocagem. O custo total é influenciado, praticamente, apenas pelo custo de acidentes C_{acc} . A figura 4.7 indica que o número de tanques de estocagem ideal seria de três tanques.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

A utilização de correlações e métodos de contribuição de grupos para a estimativa de propriedades dos triglicerídeos e metil ésteres se mostrou eficaz diante da falta de dados experimentais na literatura.

Baseado nos DMRs calculados concluiu-se que, para os triglicerídeos:

- O método de Constantinou e Gani apresentou as melhores predições para o cálculo de T_b , ω , ΔH_f e ΔG_f .
- O método de Marrero e Gani apresentou as melhores predições para o cálculo de T_c , P_c e V_c .
- O método de Joback apresentou as melhores predições para o cálculo de C_p .
- A correlação de Lee-Kesler apresentou as melhores predições para o cálculo de, P_v .

Baseado nos DMRs calculados concluiu-se que, para os metil ésteres:

- O método de contribuição de grupos de Marrero e Gani apresentou as melhores predições para o cálculo de T_b , ω .

- O método de contribuição de grupos de Tu apresentou as melhores predições para T_c enquanto o de Marrero e Gani apresentou para P_c e V_c .
- O método de Constantinou e Gani apresentou as melhores predições para o cálculo de ω , ΔH_f e ΔG_f .
- O método de Joback apresentou as melhores predições para o cálculo de C_p .
- A correlação de Lee-Kesler apresentou as melhores predições para o cálculo de, P_v .

A construção da planta de produção de biodiesel foi efetuada no *software* COCO e os resultados obtidos foram próximos aos apresentados por Zhang et al. (2003), trabalho utilizado como referência.

O reator PFR utilizado na transesterificação foi simulado em *Scilab* e inserido no simulador COCO através do protocolo CAPE-OPEN. A conversão obtida foi de 95%, exatamente o valor que ocorre em plantas industriais.

A pureza do Biodiesel obtida foi igual à 92%, valor aquém do que recomendado pela ANP (96,5%), portanto melhoramentos na parte de purificação devem ser investigados.

O procedimento de otimização aplicada a análise de risco foi utilizado e mostrou-se capaz de reduzir o risco de um processo industrial através da obtenção de um novo *layout* da planta em etapas iniciais da concepção do processo.

No estudo de caso apresentado, vazamento seguido de incêndio em uma planta de produção de biodiesel, foi avaliado a utilização de mais de um tanque destinado a armazenagem de metanol e conclui-se que a quantidade “ideal” de tanques de estocagem corresponde à três.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Estudo dos modelos termodinâmicos de equilíbrio de fases utilizados nas etapas de purificação do biodiesel.

Avaliação econômica da planta de produção de biodiesel.

Investigação de novos métodos para o cálculo de custos de acidentes em processos industriais.

Avaliação da utilização de instrumentação intrinsecamente segura.

Substituição do reator PFR por um reator OFR (*Oscillatory Flow Reactor*) com intuito de promover melhoras na transferência de calor e massa, diminuindo-se o tempo de residência.

Otimização aplicada à análise de risco utilizando reator OFR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANIDEEV, V. I.; STEPANOV, D. A.; YERMAKOVA, A. Thermodynamics of phase and chemical equilibrium in the processes of biodiesel fuel synthesis in subcritical and supercritical methanol. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 51, p. 4783–4796, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie202379u>>.
- ARVELOS, S. *Avaliação de métodos de contribuição de grupos sobre o desempenho da equação de Peng-Robinson na avaliação do equilíbrio químico e de fases envolvendo triésteres, ésteres e glicerol*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- BATEMAN, I. J. et al. Economic valuation with stated preference techniques: A manual. Cheltenham: Edward elgar. 2002.
- BOARDMAN, A. E. et al. Cost-benefit analysis: Concepts and practice. *Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall*, 2001.
- CASAL, J. Evaluation of the effects and consequences of major accidents in industrial plants. *Amsterdam: Elsevier*, 2008.
- CEPCI. Plant cost index. *Chemical Engineering*, 2015.
- CHENG, L.-H. et al. Study on membrane reactors for biodiesel production by phase behaviors of canola oil methanolysis in batch reactor. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6663–6668, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.095>>.
- COHEN, M. A. The costs and benefits of oil spill prevention and enforcement. *Journal of Environmental Economics and Management*, p. 167–188, 1986. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0095-0696\(86\)90034-3](https://doi.org/10.1016/0095-0696(86)90034-3)>.

- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE J.*, v. 40, p. 1697, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aic.690401011>>.
- EPA. 2015. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>.
- FALCAO, P. W. C. *Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico*. Dissertação (Mestrado) — UFRJ, 2011.
- FELIZARDO, P. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, v. 26, p. 487–494, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.02.025>>.
- GESS, M. A.; DANNER, R. P.; NAGVEKAR, M. Thermodynamic analysis of vapor-liquid equilibria: Recommended models and standard data base. *Design Institute for Physical Property Data and American Institute of Chemical Engineers.*, 1991.
- GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium-and long-chain triglycerides. *Bioresource Technology*, v. 84, p. 75–80, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00006-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00006-8)>.
- HYPROTECH. Hysys plant 2.2 documentation. 2000.
- JEONG, G. et al. Production of biodiesel fuel by transesterification of rapeseed oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 114, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1385/ABAB:114:1-3:747>>.
- JOBACK, K. G. *A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques*. Dissertação (Mestrado) — Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1984.
- KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of pongamia pinnata. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 1425–1429, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.011>>.
- LASAT, M. M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. *Journal of Hazardous Substance Research*, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.4148/1090-7025.1015>>.
- LYDERSEN, A. L. Estimation of critical properties of organic compounds. *Univ. Wisconsin Coll. Eng.*, 1955. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aic.690020328>>.

- MA, R.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)>.
- MARRERO-MAREJON, J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E. Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions. *AIChE J.*, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aic.690450318>>.
- MARRERO, R. G. J. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, p. 183–208, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00431-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00431-9)>.
- MEDINA, H.; ARNALDOS, J.; CASAL, J. Process design optimization and risk analysis. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 22, n. 5, p. 566 – 573, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.04.007>>.
- MORAD, N. A. et al. Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition. *AOCS Press*, v. 77, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11746-000-0158-6>>.
- PAULY, J. et al. Heat capacity measurements of pure fatty acid methyl esters and biodiesels from 250 to 390 K. *Fuel*, v. 137, p. 21–27, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.037>>.
- PERRY, E. S.; WEBER, W. H.; DAUBERT, B. F. Vapor pressures of phlegmatic liquid. I-simple and mixed triglycerides. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 71, p. 3720–3726, 1949. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01179a038>>.
- PIETERSEN, C. M. Consequences of accidental releases of hazardous material. *Journal of Loss Prevention in the Process industries*, v. 3, 1990. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0950-4230\(90\)90000-C](https://doi.org/10.1016/0950-4230(90)90000-C)>.
- PORTHA, J. F. et al. Simulation and kinetic study of transesterification of triolein to biodiesel using modular reactors. *Chemical Engineering Journal*, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.106>>.
- ROCHAYA, D. *Numerical Simulation of spray combustion using bio-mass derived liquid fuels*. Dissertação (Mestrado) — Cranfield University, 2007.
- ROMINA, D. C. O.; SELVA, S. R.; JORGE, E. N. M. L. Database for accidents and incidents in the biodiesel industry. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 29, p. 245–261, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.03.010>>.

- RONZA, A. et al. Consequences of mayor accidents assessing the number of injured people. *Journal of Hazardous Materials*, A133, p. 46–52, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.011>>.
- RONZA, A. et al. Economic valuation of damages originated by major accidents in port areas. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 22, p. 474–483, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.03.001>>.
- SANTANDER, C. M. G. et al. Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis. *Fuel*, v. 92, p. 158–161, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.011>>.
- SCOTT, T. A.; MACMILLAN, D.; MELVIN, E. H. Vapor pressures and distillation of methyl esters of some fatty acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 44, 1952. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie50505a049>>.
- SILVA, M. V. D. *Modelagem molecular aplicada às reações de produção do biodiesel*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-graduação em engenharia química: UFU, 2012.
- STULL, D. R.; WESTRUM, E. F.; SINKE, G. C. The chemical thermodynamics of organic compounds. *Wiley, New York*, 1969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed047pA300.2>>.
- SUAREZ, P. Explosões em usinas de biodiesel: o que fazer? *Biodieselbr*, 2011.
- TU, C.-H. Group-contribution estimation of critical temperature with only chemical structure. *Chemical Engineering Science*, v. 50, p. 3515–3520, 1995. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00191-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00191-7)>.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, v. 92, p. 297–305, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014>>.
- WILSON, G. M.; JASPERSON, L. V. Critical constants t_c , p_c , estimation based on zero, first and second order methods. *AIChE Spring Meeting, New Orleans, LA*, 1996.
- ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, v. 89, p. 1–16, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3)>.

APÊNDICE A

Construção do Fluxograma no *software* COCO

O processo de construção do fluxograma de produção de biodiesel é apresentado a seguir com os principais passos para a construção do mesmo.

- Página inicial do software COCO: ambiente do COFE.

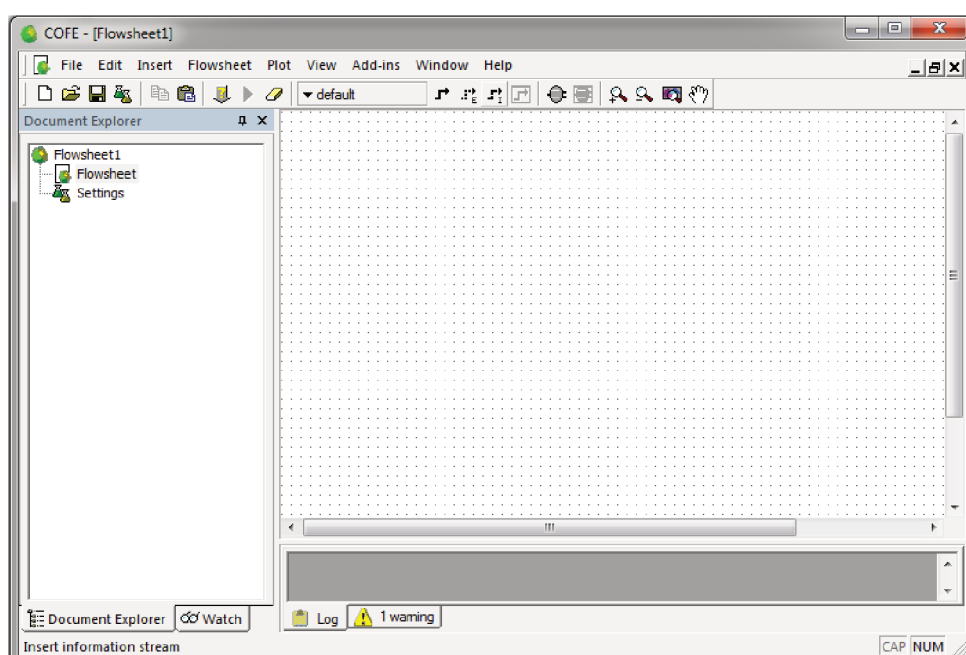


Figura A.1: Página inicial do COFE.

- Pacote de propriedades: Escolhendo os componentes.

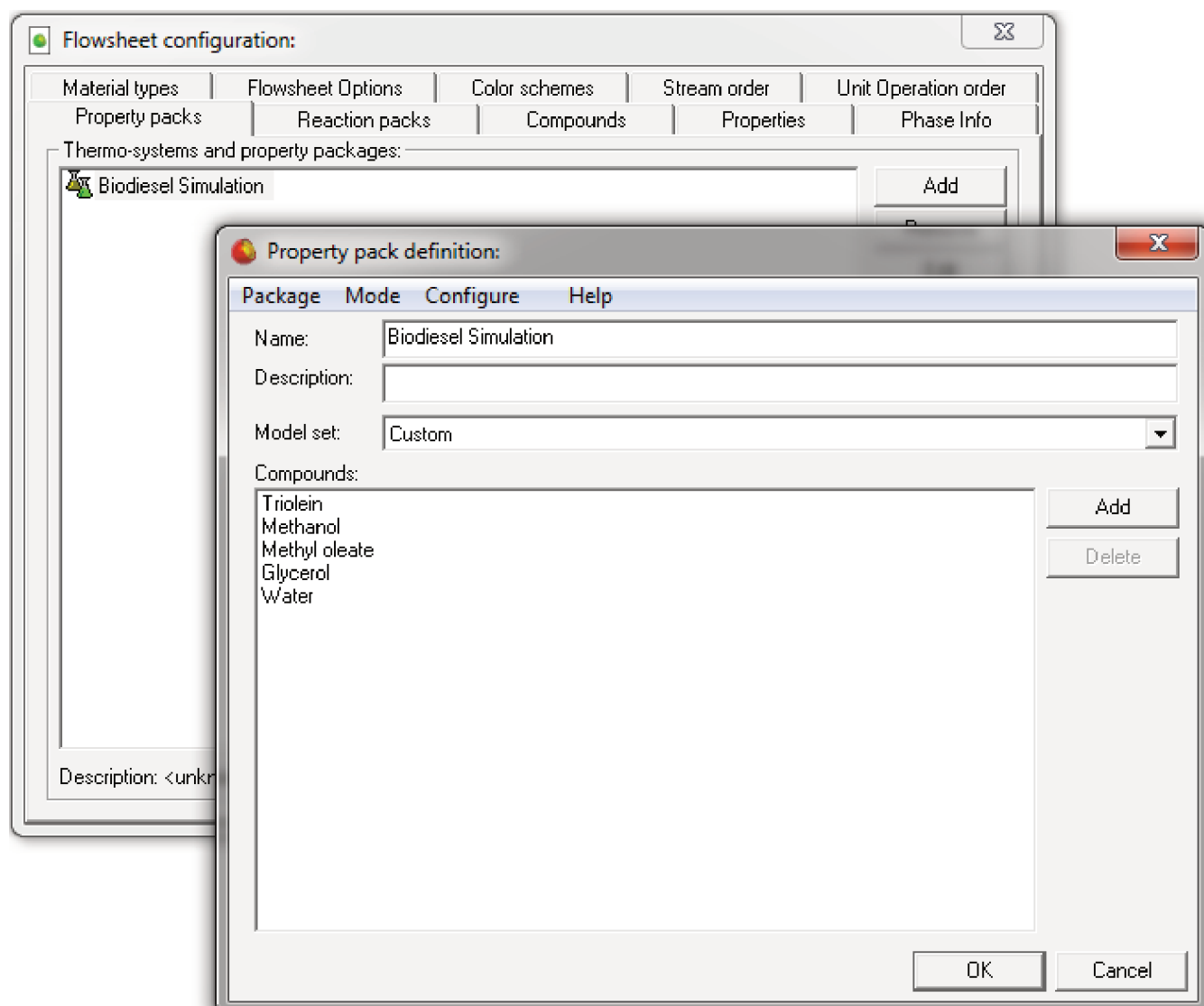


Figura A.2: Pacote de propriedades: Escolhendo os componentes.

- Pacote de propriedades: Definindo as propriedades termodinâmicas.

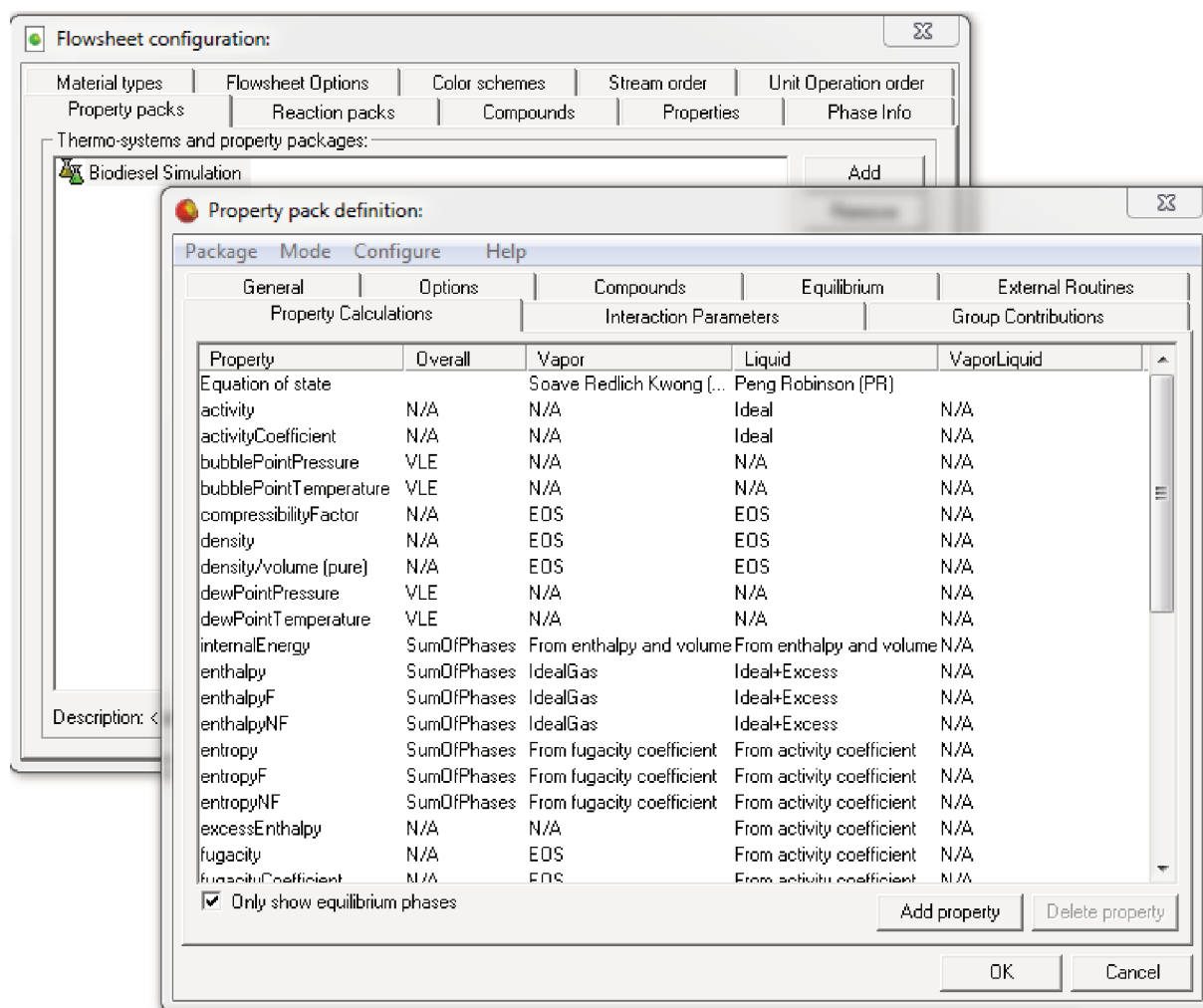


Figura A.3: Pacote de propriedades: Definindo as propriedades termodinâmicas.

- Definindo as correntes de alimentação.

name	Óleo de Canola	MeOH	unit
► Stream			
► Connections			
▼ Overall			
pressure	400	400	kPa
temperature	60	25	°C
mole fraction [Triolein]	1	0	
mole fraction [Methanol]	0	1	
mole fraction [Methyl oleate]	0	0	
mole fraction [Glycerol]	0	0	
mole fraction [Water]	0	0	
flow	1050	72.310232	kg / h
MW	0.88542999	0.032042	kg / mol

Figura A.4: Definindo as correntes de alimentação.

- Operações Unitárias disponíveis.

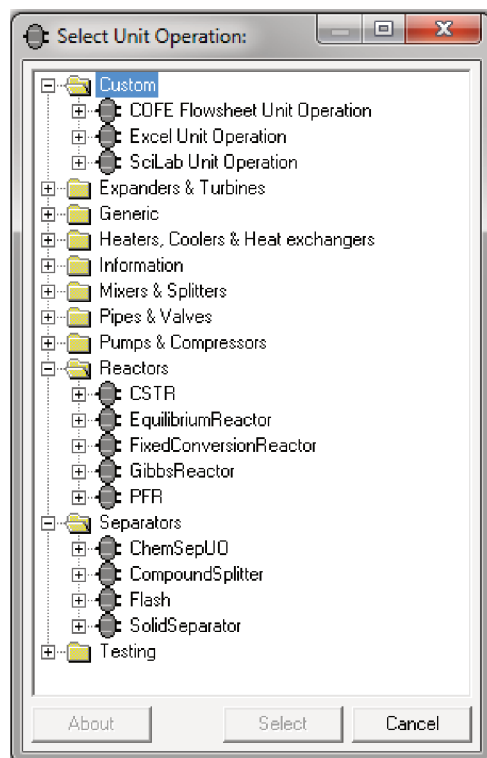


Figura A.5: Operações Unitárias disponíveis.

- Inserindo o reator.

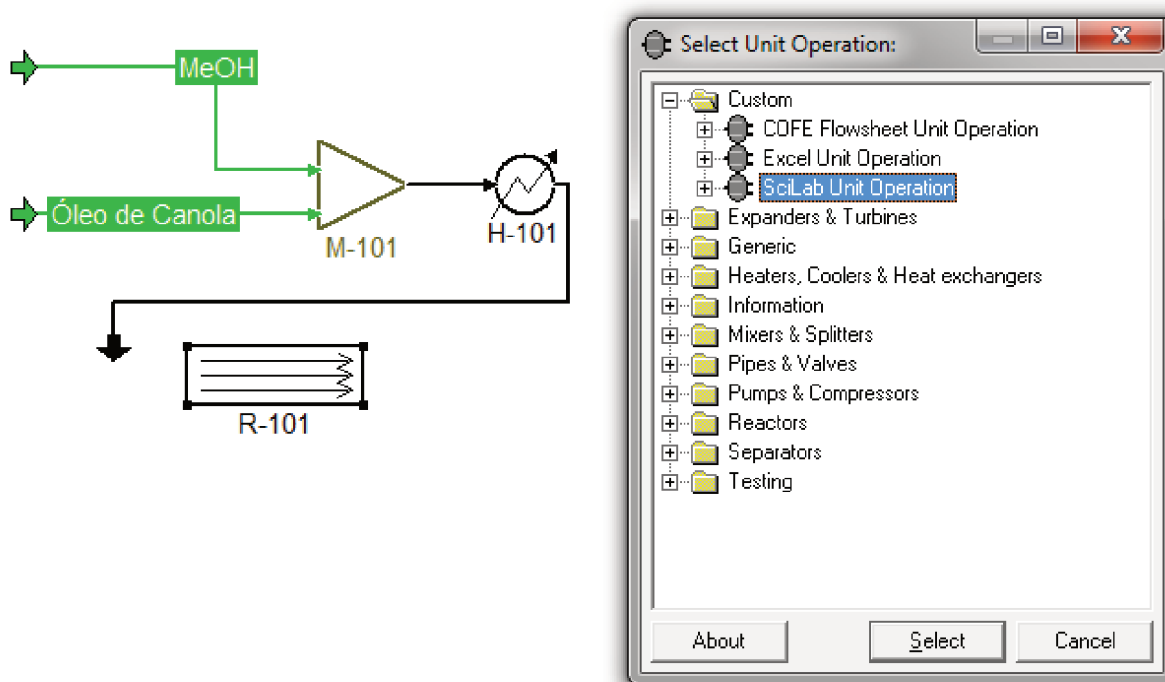


Figura A.6: Inserindo um reator.

- Configurando o reator.

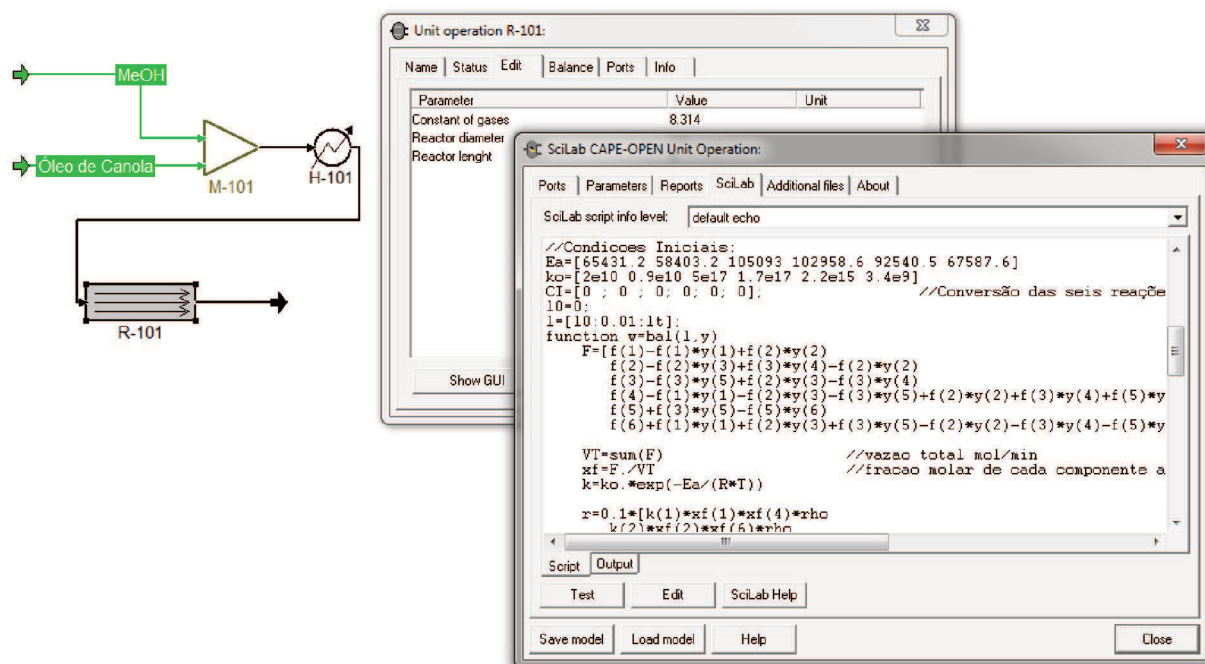


Figura A.7: Configurando o reator.

- Inserindo as colunas de destilação.

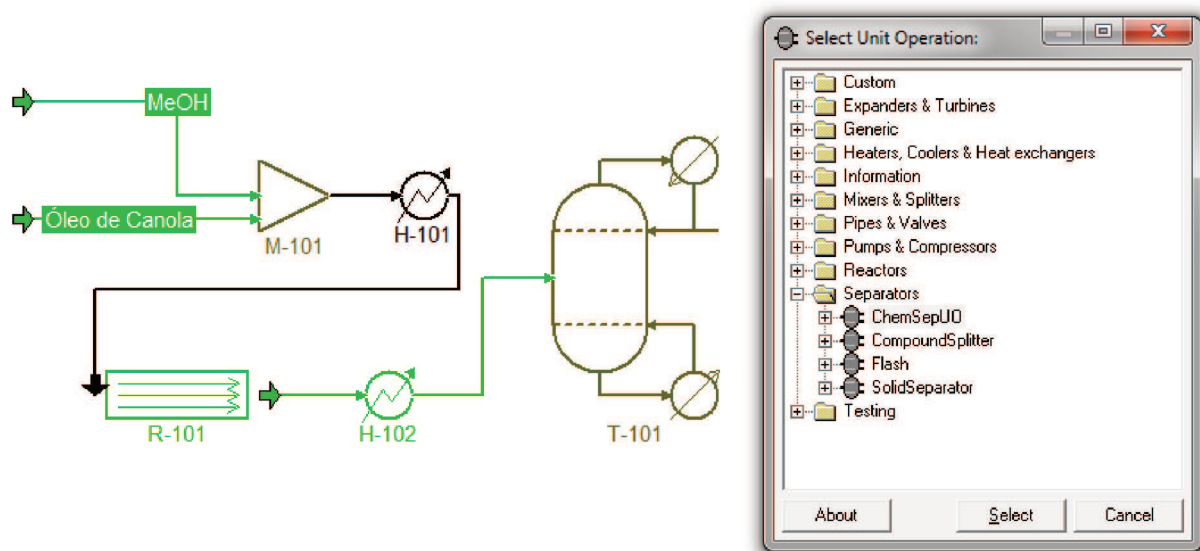


Figura A.8: Inserindo as colunas de destilação.

- Configurando a coluna de destilação.

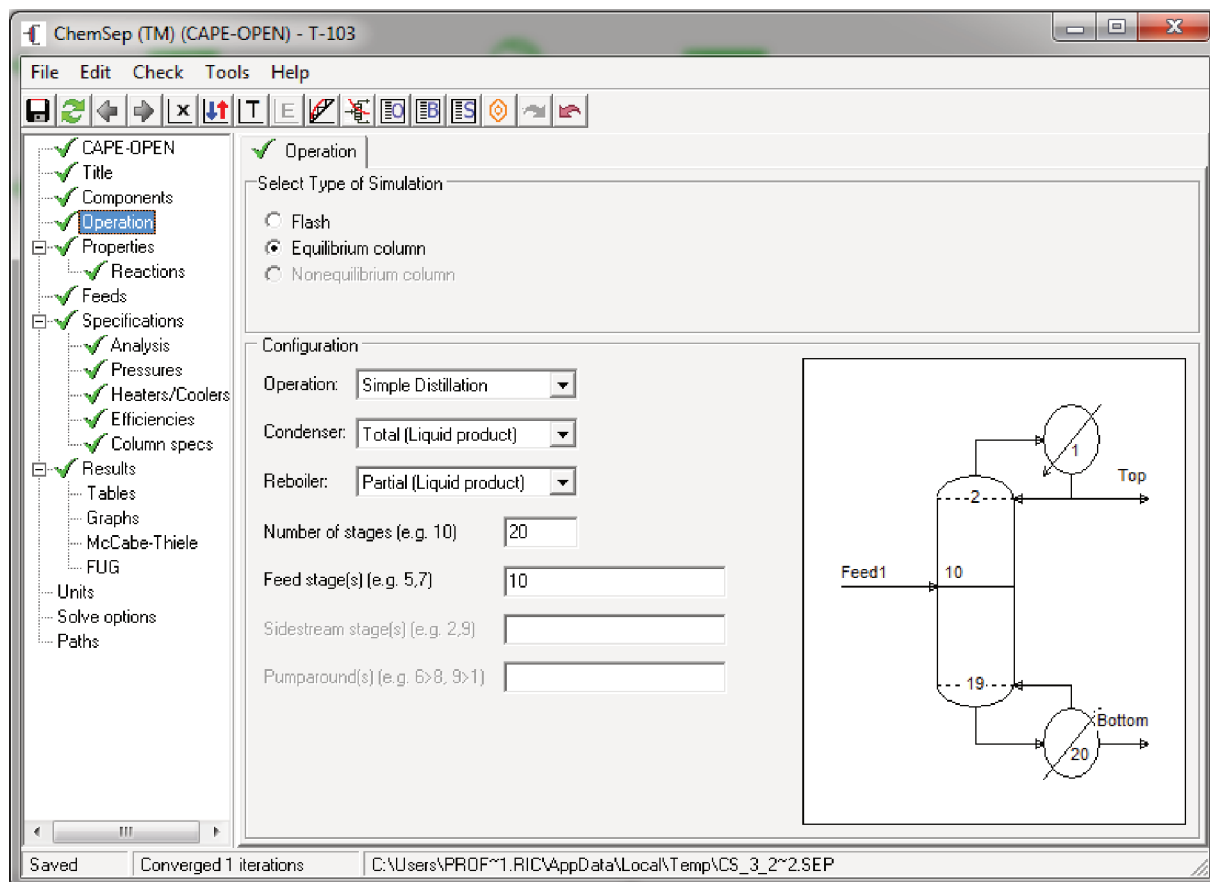


Figura A.9: Configurando a coluna de destilação.

- Especificações da coluna de destilação.

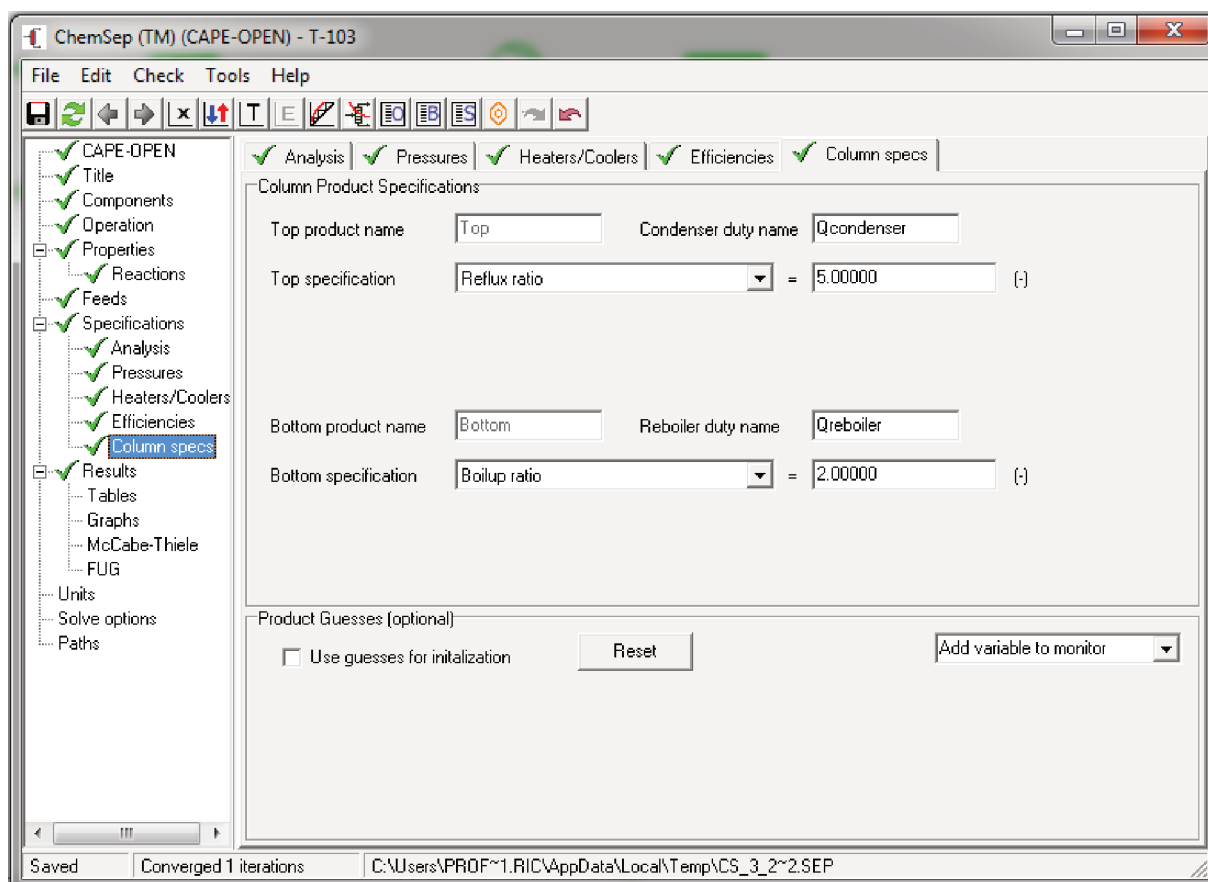


Figura A.10: Especificações da coluna de destilação.

- Inserindo a corrente de reciclo.

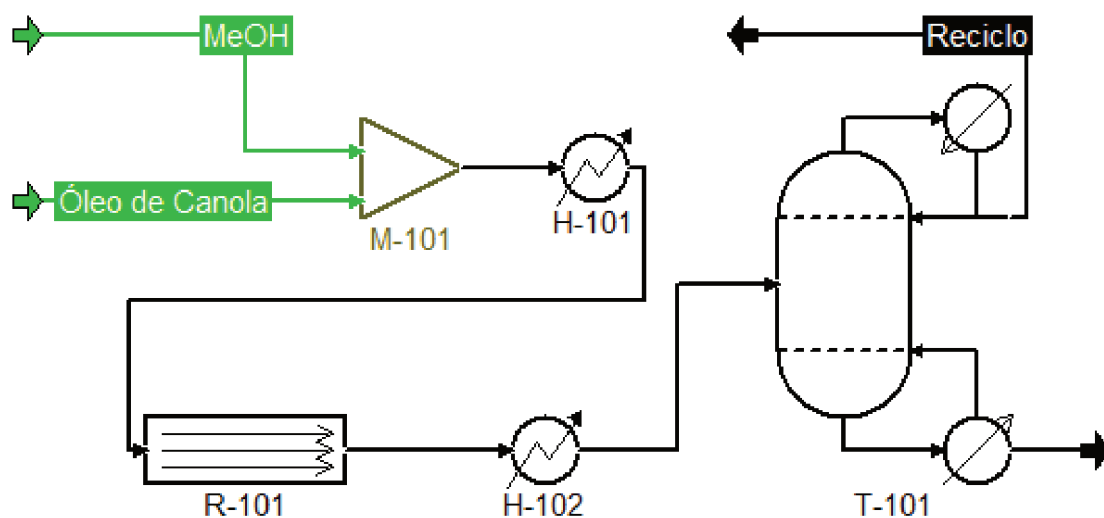


Figura A.11: Especificações da coluna de destilação.

•Fluxograma final.

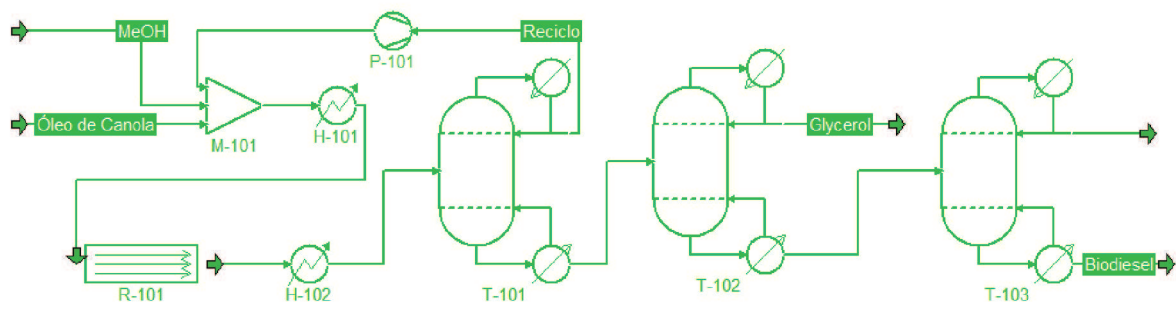


Figura A.12: Fluxograma final.

APÊNDICE B

Código *Scilab* para o reator de transesterificação.

```
Fomula = getCompoundConstant("chemicalFormula")
```

```
R = getParameter('Constantofgases')
```

```
xc = getFeedProp(1,"fraction")
```

```
P = getFeedProp(1,"pressure")
```

```
T = getFeedProp(1,"temperature")
```

```
fc = getFeedProp(1,"flow")
```

```
V = getFeedProp(1,'volume')
```

```
D = getParameter('Reactordiameter')
```

```
lt = getParameter('Reactorlenght')
```

```
f = [fc(1,1) 0.1 0.1 fc(1,2) fc(1,4) fc(1,3)];
```

```
F = sum(f);
```

```
x = [xc(1,1) f(1,2)/F f(1,3)/F xc(1,2) xc(1,4) xc(1,3)];
```

```
At = %pi * (D^2)/4;
```

```
rho = 1/V;
```

```
f = f * 60;
```

$Ea = [65431.2 \quad 58403.2 \quad 105093 \quad 102958.6 \quad 92540.5 \quad 67587.6]$

$ko = [2e10 \quad 0.9e10 \quad 5e17 \quad 1.7e17 \quad 2.2e15 \quad 3.4e9]$

$CI = [0; 0; 0; 0; 0; 0];$

$l0 = 0;$

$l = [l0 : 0.01 : lt];$

function $w = bal(l, y)$

$F = [f(1) - f(1) * y(1) + f(2) * y(2)$

$f(2) - f(2) * y(3) + f(3) * y(4) - f(2) * y(2)$

$f(3) - f(3) * y(5) + f(2) * y(3) - f(3) * y(4)$

$f(4) - f(1) * y(1) - f(2) * y(3) - f(3) * y(5) + f(2) * y(2) + f(3) * y(4) + f(5) * y(6)$

$f(5) + f(3) * y(5) - f(5) * y(6)$

$f(6) + f(1) * y(1) + f(2) * y(3) + f(3) * y(5) - f(2) * y(2) - f(3) * y(4) - f(5) * y(6)]$

$VT = sum(F)$

$xf = F ./ VT$

$k = ko. * exp(-Ea / (R * T))$

$r = [k(1) * xf(1) * xf(4) * rho$

$k(2) * xf(2) * xf(6) * rho$

$k(3) * xf(2) * xf(4) * rho$

$k(4) * xf(3) * xf(6) * rho$

$k(5) * xf(3) * xf(4) * rho$

$k(6) * xf(5) * xf(6) * rho]$

$w(1) = (At / f(1)) * r(1)$

$w(2) = (At / f(2)) * r(2)$

$w(3) = (At / f(2)) * r(3)$

$w(4) = (At / f(3)) * r(4)$

$w(5) = (At / f(3)) * r(5)$

$w(6) = (At / f(5)) * r(6)$

endfunction

$h = ode(CI, l0, l, bal)$

$x = h(:, 251)$

$g1 = h(1, :);$

$g2 = h(2, :);$

$g3 = h(3, :);$

$g4 = h(4, :);$

$$g5 = h(5, :);$$

$$g6 = h(6, :);$$

$$ProdR = [f(1) - f(1) * g1 + f(2) * g2$$

$$f(2) - f(2) * g3 + f(3) * g4 - f(2) * g2$$

$$f(3) - f(3) * g5 + f(2) * g3 - f(3) * g4$$

$$f(4) - f(1) * g1 - f(2) * g3 - f(3) * g5 + f(2) * g2 + f(3) * g4 + f(5) * g6$$

$$f(5) + f(3) * g5 - f(5) * g4$$

$$f(6) + f(1) * g1 + f(2) * g3 + f(3) * g5 - f(2) * g2 - f(3) * g4 - f(5) * g6];$$

$$fout = ProdR(:, 251)$$

$$f2a = fout/60$$

$$f2 = [f2a(1, 1) \quad f2a(4, 1) \quad f2a(6, 1) \quad f2a(5, 1) \quad fc(1, 5)]$$

$$Ftotal = sum(f2)$$

$$x2 = f2/Ftotal$$

$$Tempout = T$$

$$Pressureout = P$$

$$setProduct(1, Ftotal, x2, 'temperature', Tempout, 'pressure', Pressureout)$$

APÊNDICE C

Procedimento para inserção de componentes no *PCDmanager*

Uma vez que as propriedades “básicas” para iniciar-se a construção do processo de produção de Biodiesel no *software* COCO foram calculadas, procedeu-se à inserção dos composto no banco de dados, ou seja no PCDmanager (*Pure Compound Data*). Para inserir os compostos é necessário abrir o *ChemSep* em seguida a aba *Databanks* e seleccionar *Pure components data (PCD/PCT)*. A figura C.1 corresponde a tela inicial do PCDmanager.

Para a inserção do composto basta clicar no botão *Add New* e especificar o nome do composto (figuras C.2 e C.3).

Uma vez que o composto foi inserido no PCDmanager procede-se a inclusão dos dados calculados no Capítulo 2.

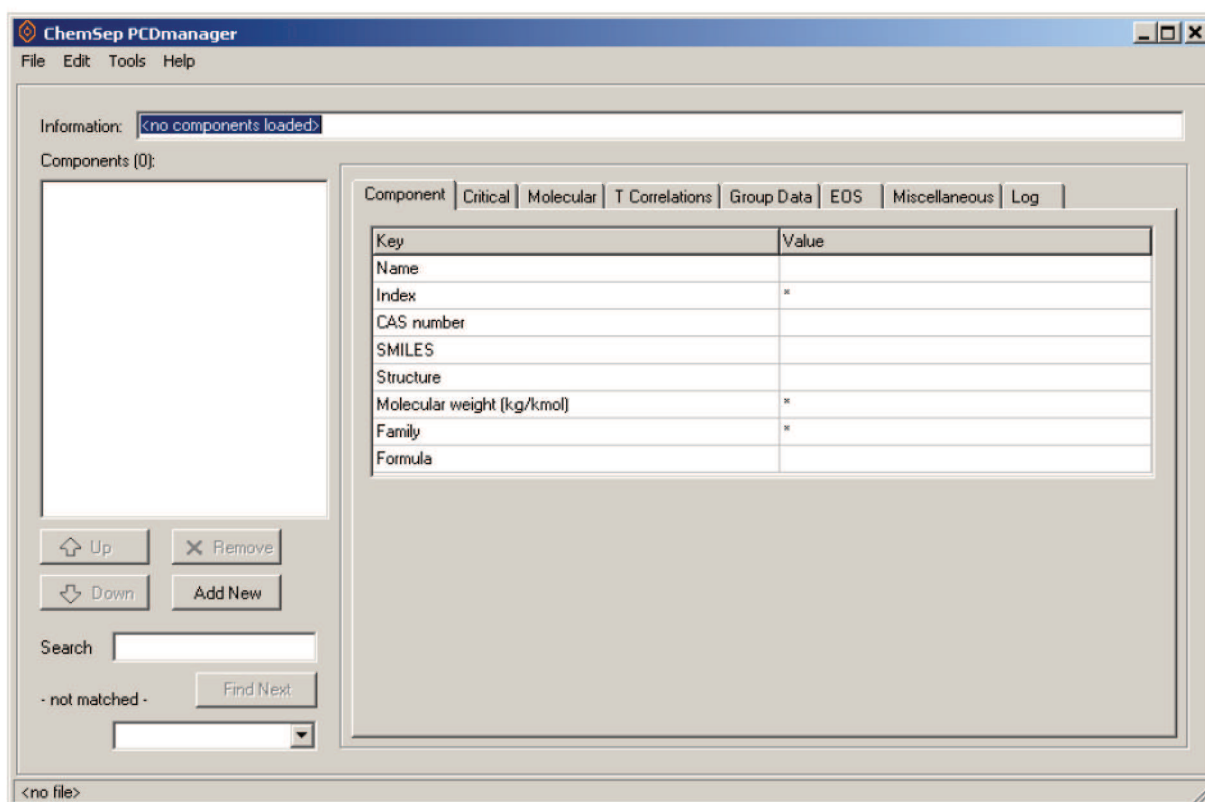


Figura C.1: Tela inicial do PCDmanager.

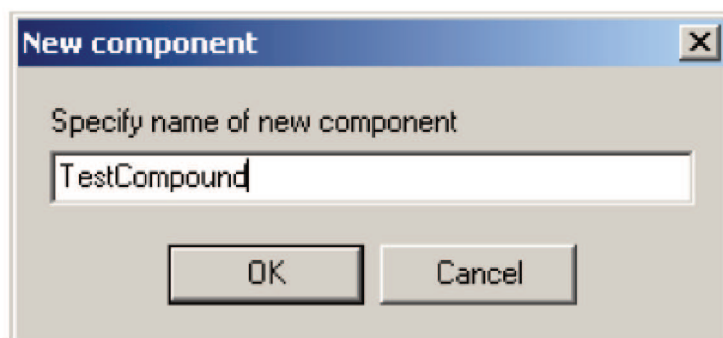


Figura C.2: Criação do composto

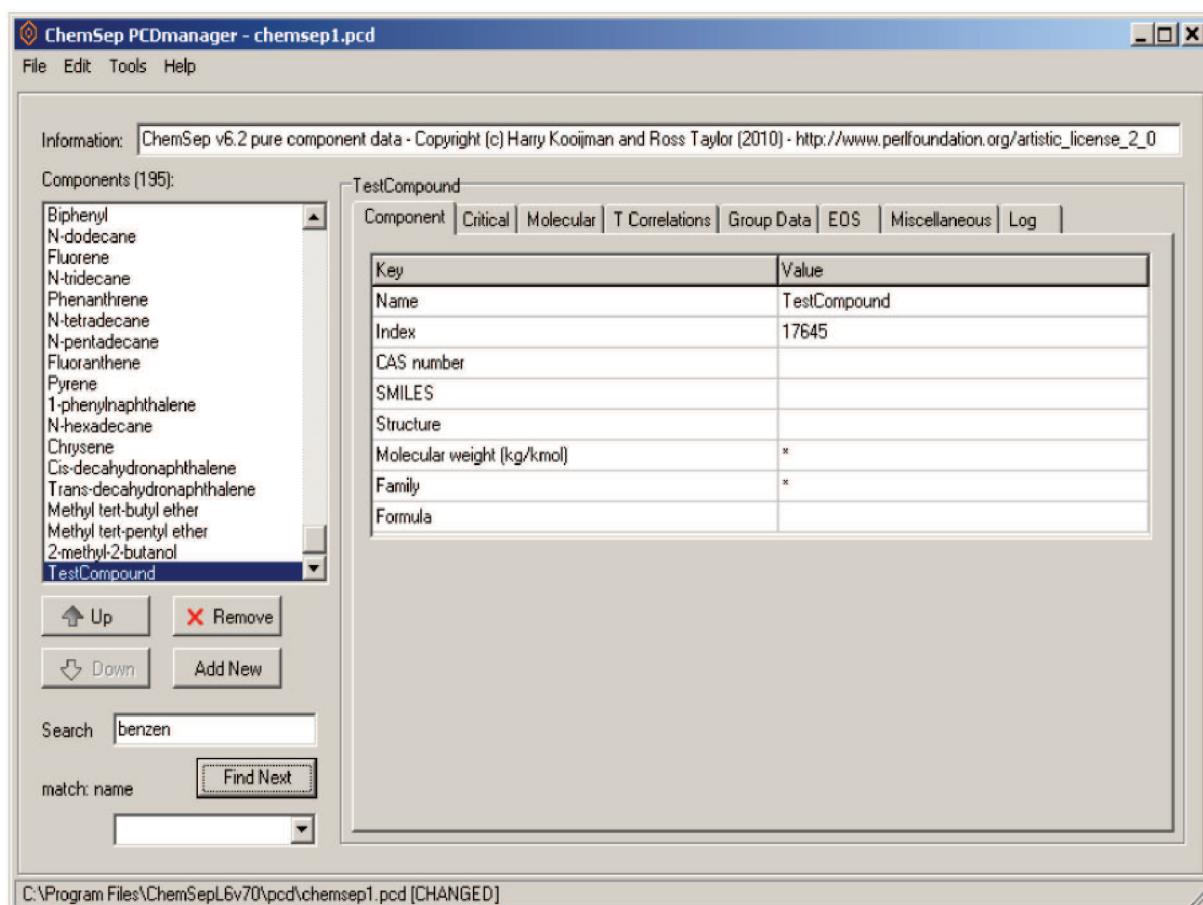


Figura C.3: Composto inserido no banco de dados