UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Aplicação de Técnicas de Simulação Estocástica na Análise de uma Planta de Produção de Biodiesel

Dissertação de Mestrado

Diego Macedo de Oliveira Silva

Orientadores:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

André Luiz Hemerly Costa

Rio de Janeiro/RJ – Abril de 2016

Diego Macedo de Oliveira Silva

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO ESTOCÁSTICA NA ANÁLISE DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

André Luiz Hemerly Costa, D. Sc.

Rio de Janeiro/RJ – Abril de 2016

SILVA, Diego Macedo de Oliveira.

Aplicação de Técnicas de Simulação Estocástica na Análise de uma Planta de Produção de Biodiesel / Diego Macedo de Oliveira Silva - Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2016.
xvi; 97 p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2016.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

André Luiz Hemerly Costa

1. Simulação Estocástica. 2. Simulação com Incerteza. 3. Produção de Biodiesel

I. PESSOA, Fernando Luiz Pellegrini II. COSTA, André Luiz Hemerly III. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Aplicação de Técnicas de Simulação Estocástica na Análise de uma Planta de Produção de Biodiesel.

Aplicação de Técnicas de Simulação Estocástica na Análise de uma Planta de Produção de Biodiesel

Diego Macedo de Oliveira Silva

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Aprovado por:

_____

Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.

_____

Fábio Takeshi Mizutani, D. Sc.

_____

Víctor Rolando Ruiz Ahón, D. Sc.

Orientadores:

_____

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

_____

André Luiz Hemerly Costa, D. Sc.

Rio de Janeiro/RJ - Abril de 2016.

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

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

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos aos Professores Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e André Luiz Hemerly Costa pela orientação dada durante o decorrer deste trabalho.

Aos companheiros do Grupo de Integração de Processos Químicos, GIPQ, pelo auxílio no desenvolvimento deste estudo.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

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

RESUMO

SILVA, Diego Macedo de Oliveira Silva. **Aplicação de Técnicas de Simulação Estocástica na Análise de uma Planta de Produção de Biodiesel.** Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado) - Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

O procedimento de simulação de processos consiste na resolução do conjunto de relações matemáticas que descrevem o comportamento do sistema, por exemplo, balanços de massa e energia, equações de equilíbrio de fases, cálculos das propriedades físicas, etc. O modelo matemático contém nas suas relações matemáticas: variáveis de entrada, os parâmetros do processo e variáveis de saída. A abordagem de simulação tradicional envolve a definição de variáveis de entrada e parâmetros de processo; variáveis de saída, portanto, são avaliadas através da resolução do modelo. No entanto, a utilização dos resultados da simulação pode ser limitada devido às incertezas associadas às variáveis de entrada e parâmetros do processo real. Devido a estas incertezas, a solução do modelo pode ser significativamente diferente da resposta do processo real. Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi estudar a utilização de técnicas de otimização estocástica na análise de um processo de produção de biodiesel em relação às incertezas envolvidas. Os procedimentos de simulação estocástica foram aplicados associados ao simulador de processos Hysys. A caracterização do comportamento do sistema frente às incertezas foi realizado através de um conjunto de simulações, onde em cada uma, os valores de uma ou mais variáveis de entrada/parâmetros foram sorteados de acordo com uma função de densidade de probabilidade adequada. Tomou-se como base para a escolha das variáveis de entrada/parâmetros aqueles que tivessem uma maior influência na composição final do biodiesel produzido. Os casos estudados foram: a perturbação da queda de pressão do sistema de vácuo na etapa de purificação, alterações nos coeficientes binários do modelo UNIQUAC e a influência de mudanças na razão molar dos reagentes no rendimento da reação. Como conclusão pôde-se perceber que a análise estocástica auxiliou a escolha de melhores faixas de simulação das variáveis de entrada/parâmetros estudados, já que a mesma proporcionou conhecer as probabilidades das condições propostas não atenderem às especificações.

Palavras-chave: Simulação; Estocástica; Incertezas; Biodiesel.

ABSTRACT

SILVA, Diego Macedo de Oliveira Silva. **Aplicação de Técnicas de Simulação Estocástica na Análise de uma Planta de Produção de Biodiesel.** Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado) - Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

The process simulation procedure consists in solving the set of mathematical relationships that describes the behavior of the system, for example, mass and energy balance, phase equilibrium equations, calculations of the physical properties, etc. The mathematical model contains in its mathematical relationships: input variables, parameters and the process output variables. The traditional approach involves setting simulated input variables and process parameters; output variables are thus evaluated by solving the model. However, the use of the simulation results can be limited due to the uncertainties associated with the input variables and parameters of the actual process. Because of these uncertainties, the model solution may be significantly different from the actual process response. In this context, the main objective of this study was the use of stochastic optimization techniques in the analysis of a biodiesel production process in relation to the uncertainties involved. The stochastic simulation procedures were applied associated with Hysys process simulator. The characterization of the system behavior before the uncertainties was performed using a set of simulations, where in each, the values of one or more input variables/parameters were randomly chosen according to an appropriate probability density function. It was taken as the basis for choosing the input variables/parameters those who had a greater influence on the final composition of the produced biodiesel. The studied cases were: the disturbance of the vacuum system pressure drop in the purification step, changes to binary coefficients in the UNIQUAC model and the influence of changes in the molar ratio of the reactants on the yield of the reaction. In conclusion it could be seen that the stochastic analysis helped to choose the best simulation tracks to the input variables/parameters studied, since it helps to know the probabilities of the proposed conditions do not meet specifications.

Keywords: *Simulation; Stochastic; Uncertainties; Biodiesel.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Distribuição de matérias-primas em Outubro de 2015.....6

Figura 2.2 – Reação genérica de transesterificação.....7

Figura 2.3 – Fluxograma do processo de transesterificação etílica do óleo residual de fritura.....8

Figura 2.4 – Fluxograma do processo de produção de biodiesel da Lurgi.....9

Figura 2.5 – Fluxograma do processo de produção de biodiesel da Axens.....10

Figura 2.6 – Fluxograma da produção de biodiesel por transesterificação homogênea alcalina.....11

Figura 2.7 – Fluxograma de um processo convencional produção de biodiesel por transesterificação de triglicerídeos.....12

Figura 2.8 – Fluxograma do processo com etapa de pré-esterificação.....13

Figura 2.9 – Fluxograma de transesterificação por catálise ácida heterogênea de óleo residual de cozinha.....14

Figura 2.10 – Diagrama Ternário água/metanol/oleato de metila a 298,2K.....20

Figura 2.11 – Diagrama Ternário glicerol/metanol/oleato de metila a 298,2K...21

Figura 2.12 – Reações parciais da transesterificação do biodiesel.....23

Figura 2.13 – Modelo de processo para cálculo de solubilidade do CO_2 em Selexol.....25

Figura 2.14 – Ambiente de simulação do HYSYS.....26

Figura 2.15 – Sistema composto por uma bomba representando suas propriedades e métodos.....33

Figura 2.16 – Tela do VBA mostrando a biblioteca de objetos, com destaque para o objeto *separator* e uma parte de suas propriedades e métodos.....34

Figura 2.17 – Exemplo de uso da função *GetValue*.....35

Figura 3.1 – Diagrama de blocos da metodologia adotada na geração das simulações estocásticas.....39

Figura 4.1 – Fluxograma da simulação do caso base, obtido no Hysys.....43

Figura 4.2 – Histograma dos valores de pressão da corrente "bio úmido", obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.2.1.....44

Figura 4.3 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de fração mássica de água na corrente de biodiesel refinado para o tópico 4.2.1.....45

Figura 4.4 – Histograma dos valores de pressão da corrente "bio úmido", obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.2.2.....46

Figura 4.5 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de fração mássica de água na corrente de biodiesel refinado para o tópico 4.2.2.....47

Figura 4.6 – Histograma com os valores da vazão de metanol, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.3.1.....49

Figura 4.7 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de rendimento da reação para o tópico 4.3.1.....50

Figura 4.8 – Histograma com os valores da vazão de metanol, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.3.2.....51

Figura 4.9 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de rendimento da reação para o tópico 4.3.2.....52

Figura 4.10 – Histograma com os valores da vazão de metanol, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.4.1.....53

Figura 4.11 – Histograma com os valores da vazão de óleo, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.4.1.....54

Figura 4.12 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de rendimento da reação para o tópico 4.4.1.....55

Figura 4.13 – Histograma com os valores da vazão de metanol, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.4.2.....56

Figura 4.14 – Histograma com os valores da vazão de óleo, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.4.2.....56

Figura 4.15 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de rendimento da reação para o tópico 4.4.2.....57

Figura 4.16 – Histograma com os valores para o parâmetro binário $a_{água/metanol}$, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.5.1.....59

Figura 4.17 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de fração mássica de água na corrente biodiesel refinado para o tópico 4.5.1.....60

Figura A.1 – Imagem da tela com modelo de código usado em VBA (parte 1).....95

Figura A.2 – Imagem da tela com modelo de código usado em VBA (parte 2).....95

Figura A.3 – Imagem da tela com modelo de código usado em VBA (parte 3).....96

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características de oleaginosas produzidas no Brasil.....4

Tabela 2.2 – Parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC.....20

Tabela 2.3 – Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius, Re = 6.200.....23

Tabela 2.4 – EOSs e suas respectivas aplicações.....28

Tabela 2.5 – Modelos de Atividade e suas respectivas aplicações.....29

Tabela 2.6 – Modelos Chao Seader e suas respectivas aplicações.....31

Tabela 2.7 – Modelos de Pressão de Vapor e suas respectivas aplicações.....32

Tabela 4.1 – Composição mássica de ésteres do biodiesel a base de soja e metanol.....41

Tabela A.1 – Propriedades das correntes da simulação do caso base (parte 1).....71

Tabela A.2 – Propriedades das correntes da simulação do caso base (parte 2).....72

Tabela A.3 – Propriedades das correntes da simulação do caso base (parte 3).....72

Tabela A.4 – Propriedades das correntes da simulação do caso base (parte 4).....73

Tabela A.5 – Propriedades das correntes da simulação do caso base (parte 5).....73

Tabela A.6 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.2.1...74

Tabela A.7 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.2.2...77

Tabela A.8 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.3.1...80

Tabela A.9 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.3.2...83

Tabela A.10 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.4.1.....86

Tabela A.11 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.4.2.....89

Tabela A.12 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.5.1.....92

Tabela A.13 – Tabela com as especificações do biodiesel.....97

ÍNDICE

1 – Introdução.....1

2 – Revisão Bibliográfica.....4

2.1 – Matérias-Primas do Biodiesel.....4

2.2 – Produção do Biodiesel.....6

2.3 – Principais Modelos Termodinâmicos.....14

2.4 – Equilíbrio de Fases.....16

2.4.1 – Teoria.....16

2.4.2 – O Modelo UNIQUAC.....18

2.5 – Cinética da Transesterificação.....22

2.6 – Simulador HYSYS.....25

2.6.1 – Representação de Processo no HYSYS.....25

2.6.2 – *Fluid Package*, Termodinâmica e Propriedades.....27

2.6.2.1 – Equações de Estado.....28

2.6.2.2 – Modelos de G^E.....29

2.6.2.3 – Modelos Chao Seader.....31

2.6.2.4 – Modelos de Pressão de Vapor.....31

2.6.3 – Criação de componentes hipotéticos.....32

2.7 – Simulações com Incertezas.....36

3 – Metodologias de Geração das Simulações Estocásticas.....38

4 – Resultados e Discussão.....40

4.1 – Simulação do caso base.....41

4.2 – Avaliação da influência de perturbações na pressão do sistema de vácuo.....44

4.2.1 – Análise do comportamento do caso base associado à incerteza.....44

4.2.2 – Correção operacional do caso base.....46

4.3 – Avaliação da influência de perturbações na razão metanol/óleo dos reagentes, alteração isolada na vazão de metanol.....47

4.3.1 – Análise do comportamento do caso base associado à incerteza.....48

4.3.2 – Correção operacional do caso base.....50

4.4 – Avaliação da influência de perturbações na razão metanol/óleo dos reagentes, alteração simultânea nas vazões de metanol e óleo.....52

4.4.1 – Análise do comportamento do caso base associado à incerteza.....52

4.4.2 – Correção operacional do caso base.....55

4.5 – Avaliação da influência de perturbações nos parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC.....57

4.5.1 – Análise do comportamento do caso base associado à incerteza.....58

5 – Conclusões.....61

6 – Sugestões para trabalhos futuros.....63

7 – Referências Bibliográficas.....64

ANEXO I – Tabelas com resultados da simulação do caso base.....71

ANEXO II – Tabelas com os dados das simulações estocásticas.....74

ANEXO III – Modelo de rotina utilizada em macro VBA para comunicar o Excel com Hysys.....95

ANEXO IV – Especificações do Biodiesel.....97

1 INTRODUÇÃO

Há algumas décadas, as discussões sobre impacto ambiental têm assumido importância crescente. A preocupação com diversas questões ambientais não se limita à preservação do planeta. Cada vez mais se faz necessário a adoção de medidas mitigadoras ou de reversão dos danos já causados ao meio ambiente.

Na 21ª Conferência do Clima (COP 21) realizada em 2015 em Paris, pela primeira vez todos os países do mundo concordaram em agir contra as mudanças climáticas, tendo como objetivo manter o aumento da temperatura média mundial abaixo dos 2°C através da redução de emissão dos gases de efeito estufa. No Brasil, a meta de redução dos gases é de 43% até 2030 (UNFCCC, 2015).

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

O biodiesel é uma mistura de alquil-ésteres de ácidos graxos, produzidos, principalmente, a partir de uma reação de transesterificação catalítica de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta. Este biocombustível tem se tornado uma alternativa interessante para os motores diesel, no que se refere às suas propriedades similares ao óleo diesel mineral, podendo, inclusive, substituí-lo com poucas ou nenhuma modificação do motor (MACHADO *et al*, 2006).

A utilização do biodiesel já é uma realidade mundial, e muito se deve devido a um de seus grandes benefícios: o teor nulo de enxofre. No Brasil, desde 1º de janeiro de 2010 todo o diesel comercializado deve conter 5% de biodiesel em sua composição. O Brasil está entre os maiores produtores de biodiesel do mundo. Em 2014, sua capacidade total autorizada atingiu a marca de 21.155,79 m^3/dia (ANP, 2014).

Assim como na indústria de derivados do petróleo, a simulação de processos pode ser uma ferramenta valiosa no projeto, simulação e avaliação de plantas de produção de biocombustíveis.

O procedimento de simulação de processo consiste na resolução do conjunto de relações matemáticas que descrevem o comportamento do sistema, por exemplo, balanços de massa e energia, equações de equilíbrio de fases, cálculos das propriedades físicas, etc. O modelo matemático contém variáveis de entrada, os parâmetros do processo e variáveis de saída, além das relações matemáticas. A abordagem de simulação tradicional envolve a definição de variáveis de entrada e parâmetros de processo; variáveis de saída, portanto, são avaliadas através da resolução do modelo. A utilização dos resultados da simulação pode ser limitada devido às incertezas associadas com as variáveis de entrada e parâmetros do processo real. Como consequência, a solução do modelo pode ser significativamente diferente da resposta do processo real. A análise habitual de incertezas utilizando técnicas de análise de sensibilidade tem várias desvantagens: o procedimento apresenta possíveis cenários mas não indica quão provável eles são, os resultados são difíceis de interpretar quando o número de variáveis é grande e é difícil identificar as interações entre diferentes variáveis (MIZUTANI *et al*, 2000).

Uma ferramenta alternativa para a análise de incerteza emprega o conceito de simulação estocástica (DIWEKAR e RUBIN, 1991). Esta abordagem baseia-se em um grande número de simulações; em cada série, as variáveis de entrada e parâmetros de processo são selecionados aleatoriamente de acordo com as funções de densidade de probabilidade adequadas. O conjunto de variáveis de saída avaliadas fornece informações importantes sobre o comportamento do processo estatístico, indicando os intervalos de variáveis mais prováveis. Esta análise pode ser encontrada na literatura, por exemplo, em um estudo sobre as imprecisões de avaliações termodinâmicas em uma planta de gás natural liquefeito (MELAAEN e OWREN, 1996).

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é: avaliar a utilização de técnicas de simulação estocástica no gerenciamento das incertezas na avaliação do comportamento de uma planta de produção de biodiesel no estado estacionário.

No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica das matérias-primas tradicionalmente empregadas na produção do biodiesel, os principais modelos termodinâmicos utilizados na literatura, aspectos do software HYSYS® e as características da simulação de processos com incertezas.

No capítulo 3, são apresentados os detalhes referentes a uma proposta de procedimento de aplicação de simulação estocástica utilizando o software HYSYS.

No capítulo 4, são apresentados e discutidos todos os resultados e considerações da simulação do caso base, bem como das análises estocásticas subsequentes.

No capítulo 5, são apresentadas as conclusões do trabalho e no capítulo 6, sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Matérias-Primas do Biodiesel

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

Além dos triglicerídeos, os ácidos graxos também são fontes para a produção de biodiesel. As matérias primas para obtenção do biodiesel podem ser classificadas em 4 categorias: óleos e gorduras de origem animal, óleos e gorduras de origem vegetal, óleos residuais de fritura, e matérias graxas de esgoto. O Brasil, por apresentar clima tropical e subtropical, é favorecido com uma gama de matérias primas para extração de óleo vegetal tais como baga de mamona, polpa de dendê, amêndoa de coco de babaçu, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, grão de soja, nabo forrageiro, e outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (GONÇALVES, 2004).

Além do clima propício, o país possui aproximadamente 90 milhões de hectares de terras disponíveis para o processo produtivo de oleaginosas. O Brasil tem grande oportunidade de tornar a agricultura de energia um componente relevante do seu agronegócio (ENCARNAÇÃO, 2008). A Tabela 2.1 apresenta algumas das diferentes características de oleaginosas.

Oleaginosa	Produtividade (toneladas/hectare)	Percentagem de óleo	Rendimento (tonelada de óleo/hectare)
Algodão	0,86 a 1,4	15	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	0,6 a 0,8
Dendê	15 a 25	20	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	0,5 a 0,9
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	0,5 a 0,9
Pinhão Manso	2 a 12	50 a 52	1 a 6
Soja	2 a 3	17	0,2 a 0,4

Tabela 2.1 – Características de oleaginosas produzidas no Brasil (SEBRAE, 2010).

A soja é uma das oleaginosas de maior potencial para produção de biodiesel no Brasil. De acordo com Bilich *et al* (2008) e Abreu *et al* (2004), que estudaram a conversão de diversas oleaginosas em biodiesel, a soja não apresentou os melhores rendimentos, porém sua produção nacional é notável.

O dendê se destaca devido ao patamar extraordinário de 4 toneladas de óleo por hectare, rendimento mais de 10 vezes superior ao da soja. Porém a soja continua com vantagens devido a sua escala (ENCARNAÇÃO, 2008).

A mamona é uma oleaginosa muito promissora para as regiões do sudeste, centro-oeste e nordeste do Brasil, por existir de forma espontânea em solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais.

A semente de mamona possui ainda, como grande diferencial, o alto teor de óleo, em torno de 44% em massa. Porém, o óleo de mamona processado, refinado ou desodorizado, apresenta um preço superior em 50% ao óleo bruto, atendendo ao mercado de lubrificantes e cosméticos. Assim, para a mamona, a alternativa de exportação do óleo para usos não energéticos se torna mais viável.

Exemplos de gorduras de animais são sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, gordura de galinha, entre outras matérias graxas de origem animal, obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte (PARENTE, 2003).

A crescente expansão da produção de carne de frango no Brasil, e a necessidade de produtos de maior qualidade geram maior quantidade de resíduos de gorduras. Um estudo sobre a potencialidade da gordura de frango para a produção de biodiesel revelou que a contribuição da gordura abdominal e da pele do peito de frango é de 12 a 20% da necessidade de matéria prima para a mistura de 2% de biodiesel ao diesel mineral (RODRIGUES *et al*, 2005).

O Brasil possui o segundo maior rebanho de gado bovino do mundo, produzindo anualmente centenas de milhares de toneladas de sebo bovino (IBGE, 2014). Considerando assim a sua grande disponibilidade e baixo custo de comercialização, o sebo bovino apresenta-se como uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel.

Os óleos residuais de fritura são resultado do processamento de alimentos em lanchonetes, cozinhas industriais, comerciais e domésticas e indústrias que processam frituras de produtos alimentícios. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras com produção superior a 100 kg/mês revela um valor da oferta brasileira superior a 30.000 toneladas anuais (APROBIO, 2015).

Na Figura 2.1, pode-se visualizar uma distribuição das matérias primas utilizadas no Brasil para produção de biodiesel, segundo dados do Boletim Mensal do Biodiesel publicado em outubro de 2015 pela ANP.

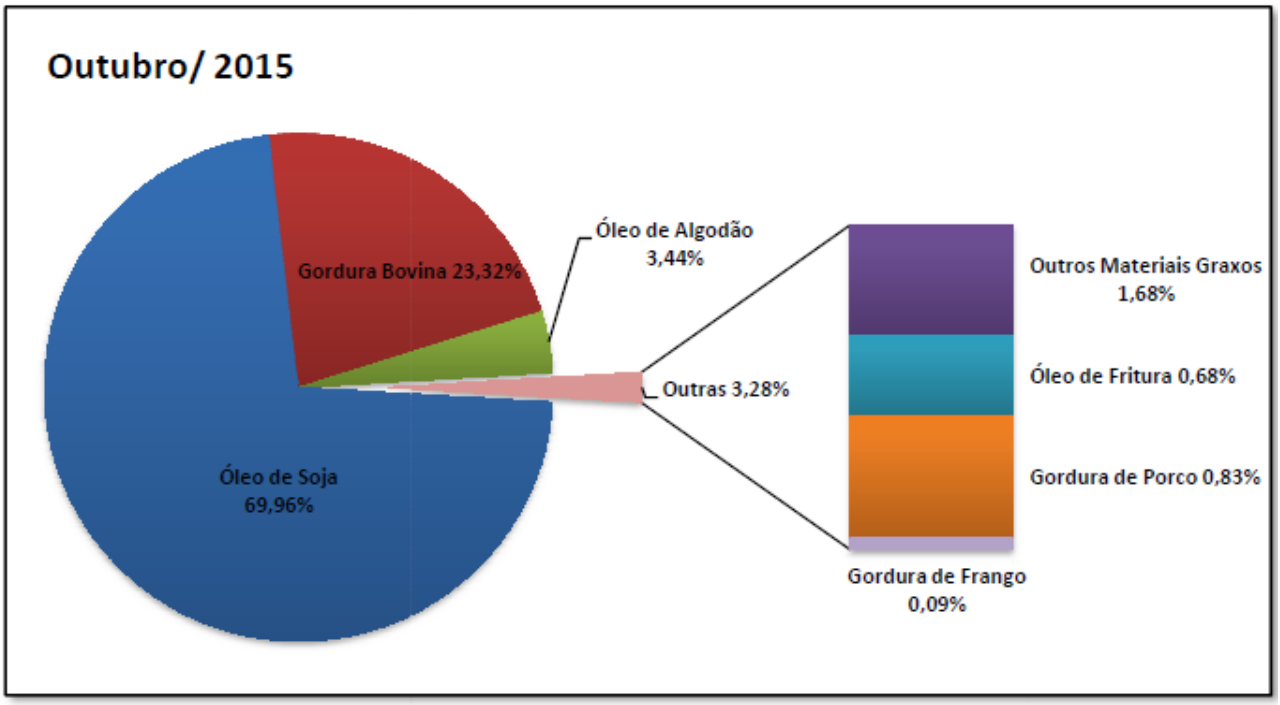

Figura 2.1 – Distribuição de matérias-primas em outubro de 2015 (ANP, 2015).

2.2 Produção do Biodiesel

Dois dos principais processos de conversão dos óleos vegetais e gorduras animais em biodiesel são a transesterificação e a hidroesterificação. A hidroesterificação é um processo que envolve uma etapa de hidrólise seguida de esterificação. A hidrólise consiste numa reação química entre a gordura (ou óleo) com a água, gerando-se glicerina e ácidos graxos (Reação 1). O ácido graxo produzido na primeira reação segue então para a segunda reação, esterificação, onde reage com o álcool produzindo éster e água (Reação 2).

Triglicerídeos + 3 H_2O ↔ 3 Ácidos Graxos + Glicerol (Reação 1)

Ácidos Graxos + Álcool ↔ Éster + H_2O (Reação 2)

A transesterificação, um dos processos mais abordados para a produção do biodiesel, consiste em reagir o óleo vegetal ou gordura animal, que são fontes de triglicerídeo, com álcool, na presença de catalisador, produzindo glicerol (glicerina) e ésteres de ácidos graxos (biodiesel). Na figura 2.2, ilustra-se a reação de transesterificação:

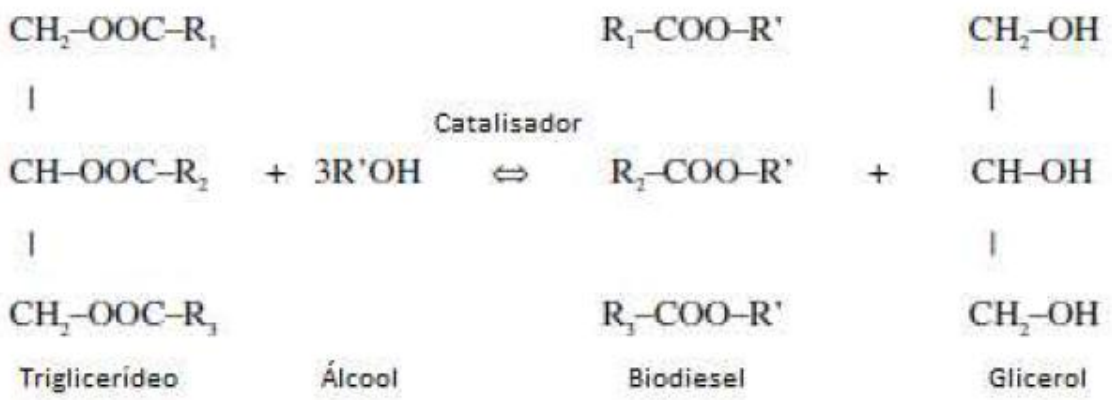

Figura 2.2 – Reação genérica de transesterificação (Knothe, 2005).

Neste trabalho, as técnicas de simulação estocástica são aplicadas a uma unidade baseada na reação de transesterificação, portanto o maior enfoque aqui será dado a plantas deste tipo de processo.

A transesterificação para produção do biodiesel pode ser realizada em meio homogêneo ou heterogêneo e, ainda mais, por catálise alcalina (ex: com catalisadores como KOH, NaOH, $NaOCH_3$, $NaOCH_2CH_3$) ou ácida (ex: com catalisadores como H_2SO_4, H_3PO_4).

A catálise básica é normalmente mais utilizada por razões econômicas, disponibilidade de catalisadores, rapidez, e por apresentar um melhor rendimento que a ácida (FERRARI *et al*, 2005).

Dos catalisadores utilizados para transesterificação alcalina, os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH) são relativamente baratos, facilmente encontrados no mercado e são necessários em pequenas quantidades (0,5 a 1,5% da massa de óleo utilizada).

Christoff (2006) utilizou óleo residual de fritura no processo de produção de biodiesel constituído por etapas de pré-tratamento da matéria-prima, reação de transesterificação (utilizando NaOH como catalisador), decantação para remoção da glicerina, lavagem da corrente de biodiesel e posterior secagem num tanque de flash que operava a baixa pressão. A Figura 2.3 contém uma ilustração desta proposta.

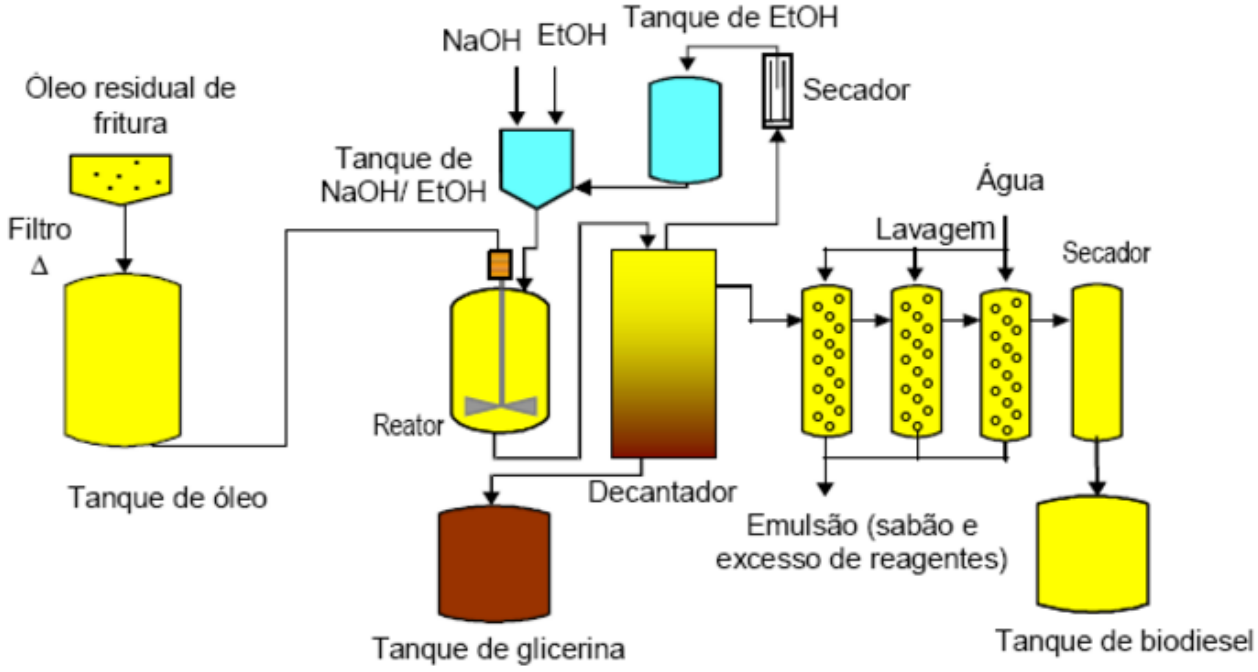

Figura 2.3 – Fluxograma do processo de transesterificação etílica do óleo residual de fritura (Christoff, 2006).

Wörgether *et al* (2007) reportaram em seu trabalho o processo de transesterificação da empresa alemã Lurgi, a qual utiliza 2 reatores em sua planta, os quais operam a pressão atmosférica e em temperaturas próximas a 60°C, além de uma etapa subsequente de lavagem contra corrente do biodiesel produzido. Uma das correntes de saída dessa etapa de lavagem, contendo água, metanol e glicerina seguia para uma coluna de retificação que recuperava metanol não reagido no processo e então era reciclado. A corrente de fundo contendo água e glicerina seguia para uma etapa de separação onde a água também era reciclada ao processo, conforme ilustra a Figura 2.4.

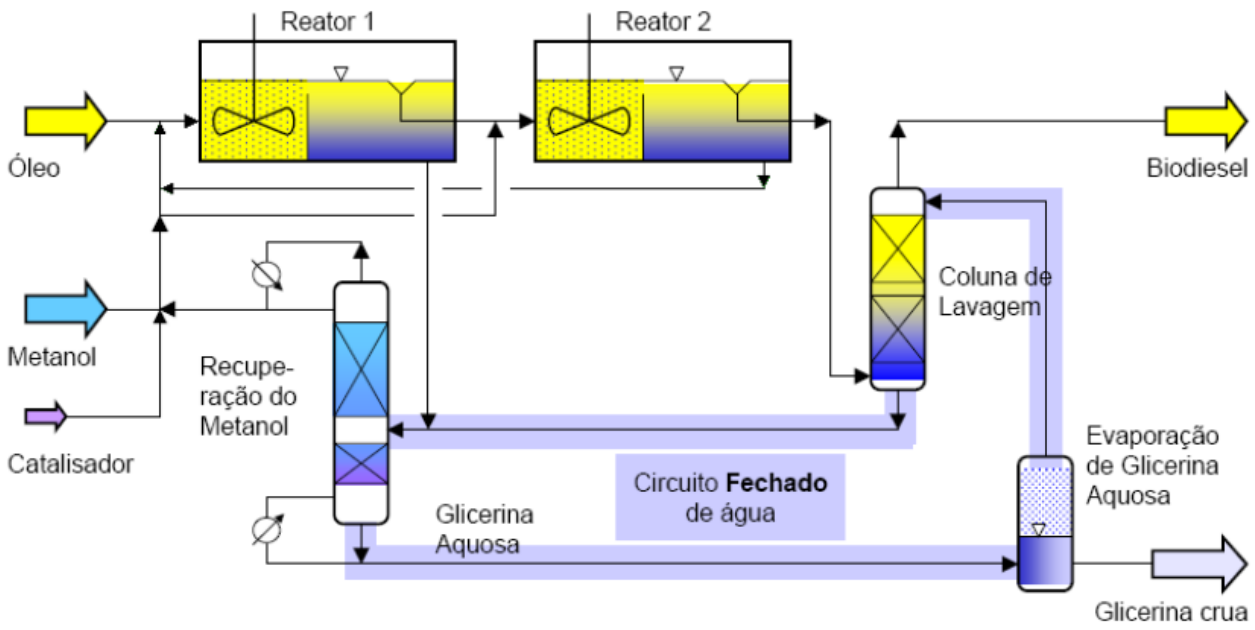

Figura 2.4 – Fluxograma do processo de produção de biodiesel da Lurgi (Wörgether, 2007).

Wörgether *et al* (2007) também referenciam um processo da empresa francesa Axens, o qual também utiliza 2 reatores e realiza remoção de excesso de metanol por meio de vaporização parcial em vasos flash após cada reação. As fases contendo glicerina, de cada reator, são combinadas, e traços de metanol presentes removidos por vaporização. Biodiesel é produzido após uma recuperação final de metanol por vaporização a vácuo. Uma ilustração deste processo pode ser visualizada na Figura 2.5.

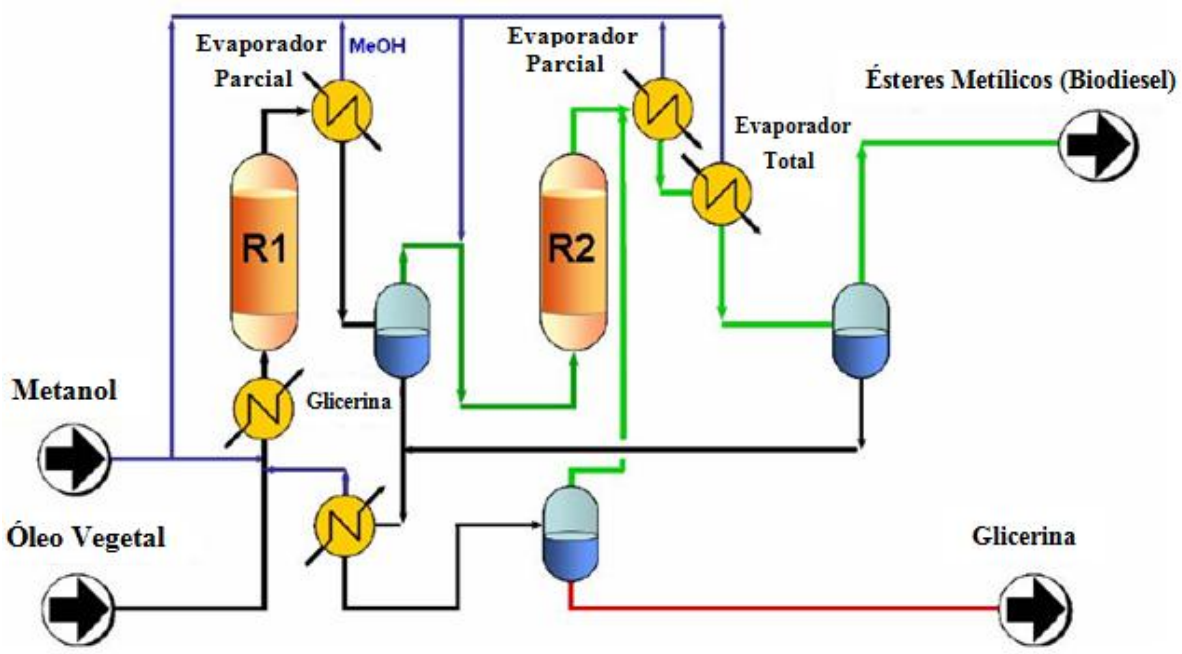

Figura 2.5 – Fluxograma do processo de produção de biodiesel da Axens (Wörgether, 2007).

Seguindo a mesma linha, Wörgether *et al* (2007) exemplificaram também o processo da empresa italiana Desmet Ballestra, que opera o reator da planta a temperaturas abaixo de 60°C e a pressão máxima de 0,5 bar. Ao final da reação de transesterificação a corrente segue para uma etapa de lavagem com posterior separação da fase contendo glicerina, e então por último o biodiesel passa por um flash para remoção de metanol.

Bessa *et al* (2011) utilizaram um processo de transesterificação alcalina homogênea, utilizando óleo de soja e metanol, para produção do biodiesel. A etapa de transesterificação é realizada num reator com camisa de aquecimento e após a reação a mistura seguia para um tanque de decantação, onde há a separação do biodiesel bruto da fase glicerinosa. Em seguida é feita a lavagem do biodiesel num extrator, com intuito de remover metanol não reagido, bem como glicerina que ainda estivesse presente na corrente. O biodiesel úmido é então levado para uma etapa de secagem num vaso separador, com intuito de remover resíduos de água e metanol. O biodiesel seco, por sua vez, é encaminhado a um vaso flash, para promover a separação dos triglicerídeos não reagidos. Tal vaso opera a vácuo para que a temperatura no equipamento não seja alta o suficiente para degradar o biodiesel. A Figura 2.6 apresenta o fluxograma de processo correspondente.

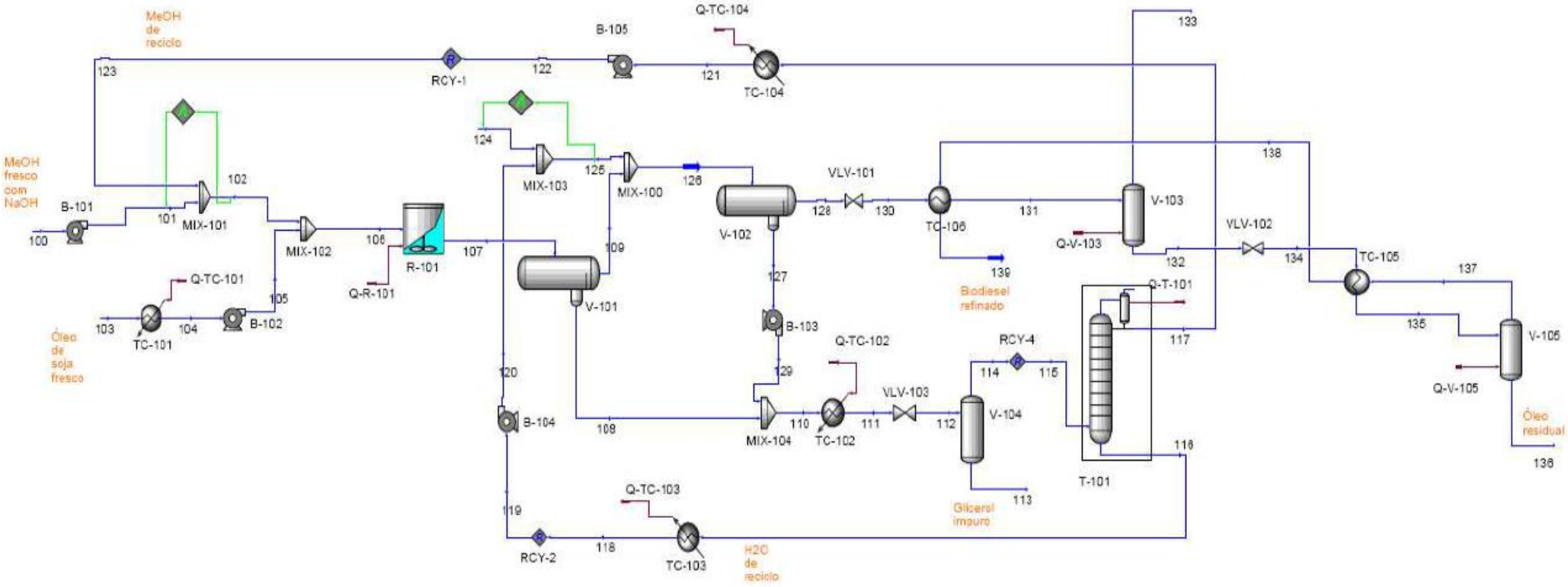

Figura 2.6 – Fluxograma da produção de biodiesel por transesterificação homogênea alcalina (Bessa, 2011).

Kiss *et al* (2012) mostraram um processo de transesterificação de triglicerídeos, bastante parecido com os anteriores. Dotado de uma etapa de decantação para remoção de glicerina, a fase contendo biodiesel segue para uma etapa de lavagem, a água utilizada nessa coluna de lavagem é então reciclada ao processo juntamente com a corrente contendo glicerina, álcool e água que sai do decantador. A coluna de recuperação de álcool o manda de volta ao reator enquanto a glicerina e água são enviadas a uma outra coluna de recuperação onde a água é então reciclada e a glicerina purificada. O biodiesel que sai da coluna de lavagem é então secado. A Figura 2.7 apresenta uma ilustração do processo.

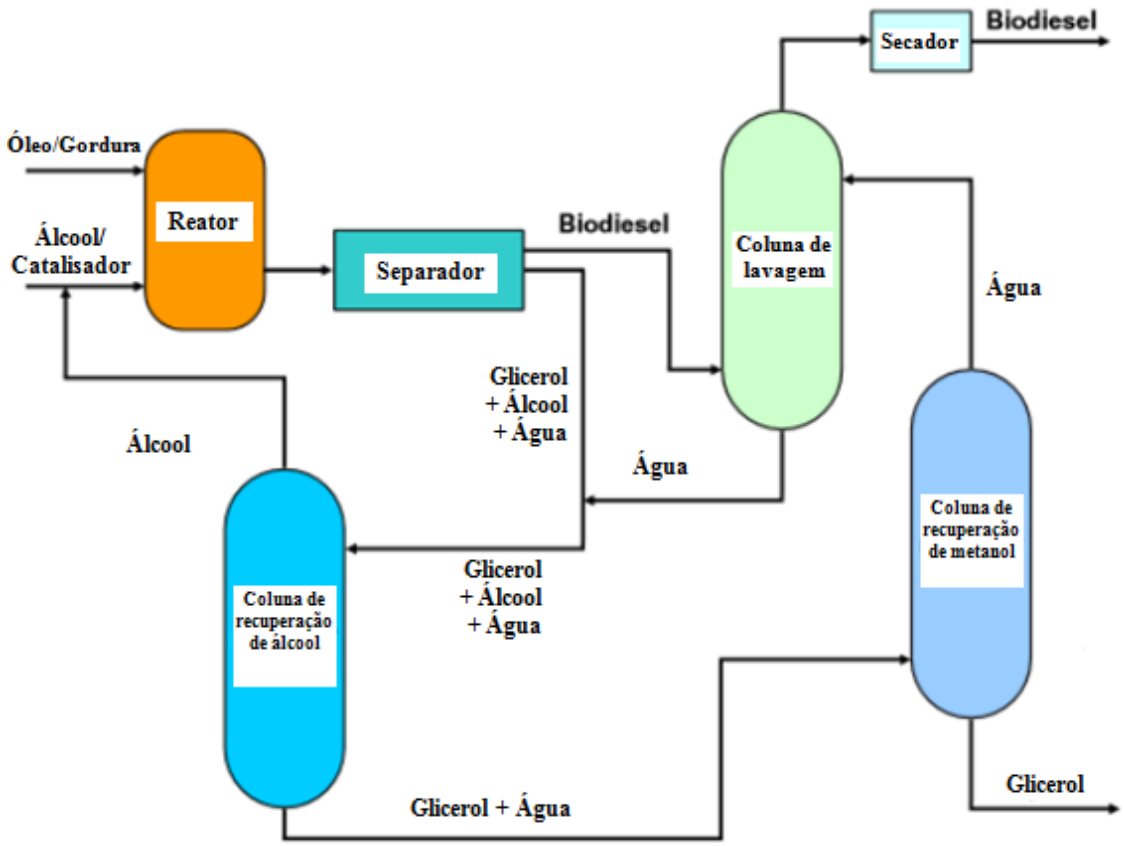

Figura 2.7 – Fluxograma de um processo convencional de produção de biodiesel por transesterificação de triglicerídeos (Kiss, 2012).

Rincón *et al* (2014) fizeram a simulação de um processo com uma etapa de pré-esterificação (Reator 1) anterior à etapa de transesterificação (Reator 2), visando obter uma melhor conversão do óleo, conforme ilustra a Figura 2.8. A corrente de saída do segundo reator segue para uma etapa de destilação que remove álcool não reagido pelo topo, enquanto que a corrente de fundo, com glicerina e biodiesel, segue para uma coluna de extração líquido-líquido. Após a etapa de lavagem, a corrente rica em glicerina segue para uma etapa de purificação, ao passo que a corrente rica em biodiesel e com óleo não reagido vai para uma segunda coluna de destilação responsável por eliminar na sua corrente de fundo o excesso de óleo que não foi convertido na reação.

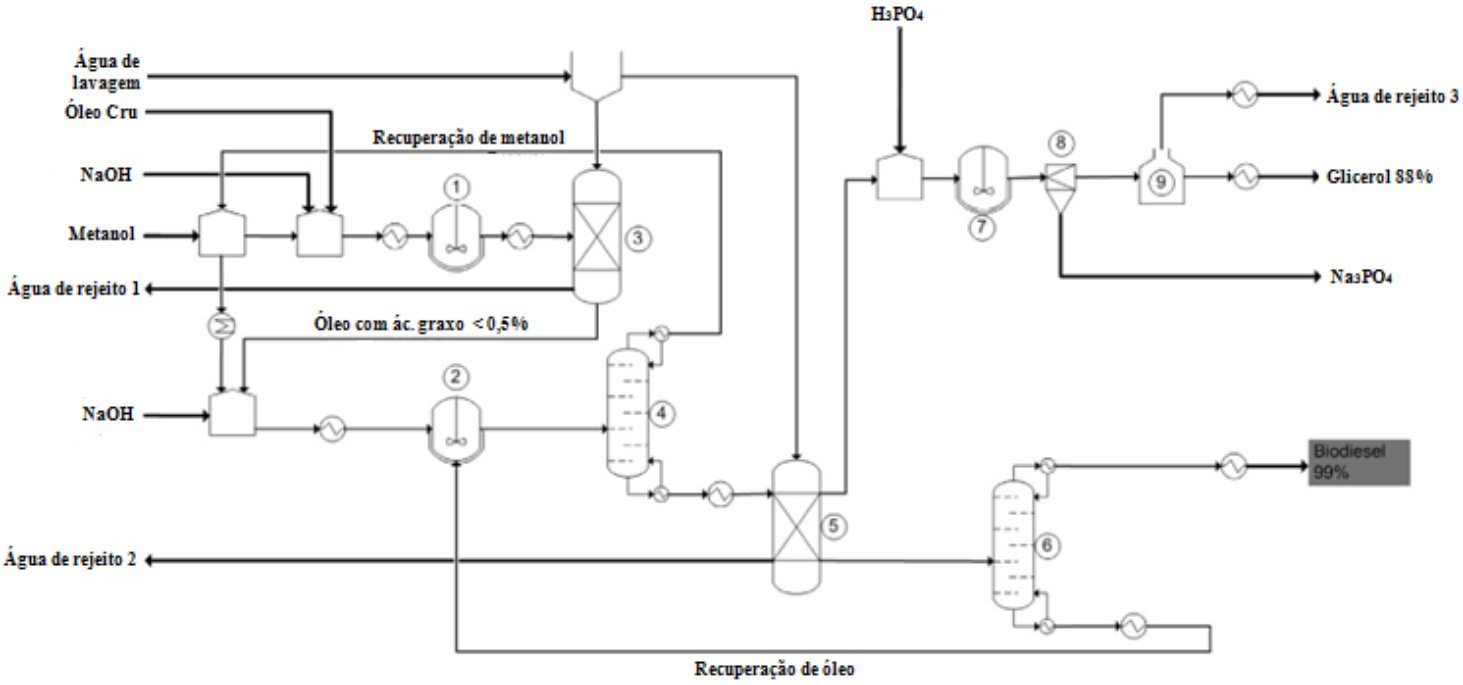

Figura 2.8 – Fluxograma do processo com etapa de pré-esterificação (Rincón, 2014).

Abubakar *et al* (2015) relataram em seu trabalho um processo de transesterificação, por catálise ácida heterogênea, de óleo residual de cozinha (ORC) que utiliza duas colunas de destilação na etapa de purificação do biodiesel. A primeira coluna tem o intuito de eliminar metanol, posterior a essa destilação uma etapa de decantação para remoção de glicerina, e por último uma segunda coluna para retirar o óleo não reagido que permanece na corrente de biodiesel. A Figura 2.9 apresenta uma ilustração do processo.

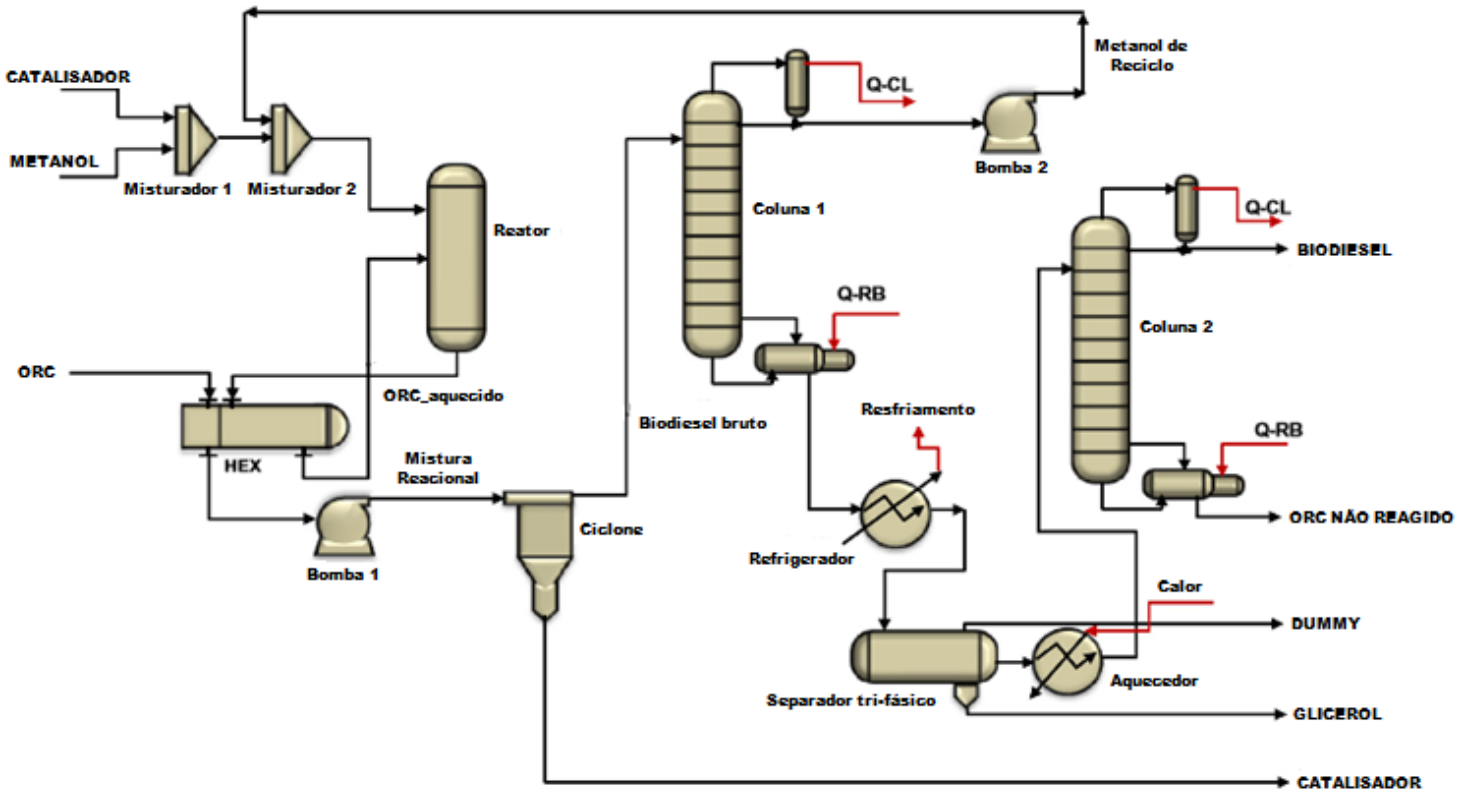

Figura 2.9 – Fluxograma de transesterificação por catálise ácida heterogênea de óleo residual de cozinha (Abubakar, 2015).

Aranda e Cruz (2007) propuseram um processo de transesterificação, utilizando KOH como catalisador básico, no qual o produto reacional segue para uma etapa de decantação em que ocorre a separação da fase pesada (glicerinosa) da fase leve (biodiesel bruto). A fase glicerinosa segue para uma etapa de tratamento, enquanto que o biodiesel bruto segue para a purificação num tanque de lavagem cujo intuito é a remoção de álcool não reagido. A corrente de biodiesel produzido por essa etapa de lavagem (biodiesel úmido) é direcionada a um tanque secador, o qual opera a vácuo, para remoção de água. O biodiesel seco é então encaminhado para a última etapa de refino, a qual também é conduzida sob vácuo e visa remoção de óleo não reagido.

2.3 Principais Modelos Termodinâmicos

Para cálculos precisos da purificação de biodiesel, são necessárias informações de propriedades termodinâmicas. Existe grande dificuldade em medir estas propriedades

para o biodiesel, por isso torna-se necessário o desenvolvimento de modelos capazes de predizer estas propriedades (HUBER *et al*, 2009).

Ndiaye *et al* (2006) estudaram o comportamento do óleo de soja e do óleo de mamona e seus ésteres etílicos em equilíbrio com dióxido de carbono a altas pressões. Os autores empregaram as equações de Peng-Robinson (PR) e de SAFT (*Statistical Asssociating Fluid Theory*) para tentar representar dados experimentais. Para os ésteres de ácido graxo (componentes do biodiesel), tanto a equação de PR quanto a de SAFT representaram bem os dados experimentais, enquanto para os óleos, a equação de SAFT foi melhor.

Prever o equilíbrio de fases do sistema ternário biodiesel+glicerol+álcool reagente é essencial para projetar e otimizar condições de reatores de transesterificação e unidades de separação quando se desejam altas taxas de reação, rendimento e seletividade (HIEGEL *et al*, 2008; OLIVEIRA *et al*, 2009; SHIMOYAMA *et al*, 2009).

Oliveira *et al* (2009) utilizaram a equação de estado CPA (Cubic-Puls-Association), equação desenvolvida por Soave-Redlich–Kwong (SRK) em associação com um termo proposto por Wertheim, para prever o equilíbrio de fases contendo a molécula do glicerol. Os autores obtiveram uma boa previsão dos dados de equilíbrio líquido-vapor, com desvios inferiores a 1% para a temperatura de ponto de bolha. Este estudo foi estendido para sistemas ternários contendo metanol+glicerol+oleato de metila (principal constituinte do biodiesel de soja). Foram encontrados bons resultados na previsão do equilíbrio líquido-líquido, através da otimização dos parâmetros de interação binária.

Shimoyama *et al* (2009) utilizaram a equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) para prever o equilíbrio líquido-vapor de sistemas glicerol+etanol e glicerol+metanol, utilizando regra de mistura convencional (quadrática) e regra de mistura proposta por PRASOG. A equação de PRSV representou bem as composições da fase líquida quando foi utilizada regra de mistura quadrática, porém os melhores resultados para a fase vapor foi utilizando a regra de mistura proposta por PRASOG.

Cheng *et al* (2009) utilizaram o modelo de UNIQUAC para representar o equilíbrio de fase líquido-líquido do sistema metanol+triglicerídeo+oleato de metila nas temperaturas de 293, 313 e 333K a pressão atmosférica. O modelo originou resultados consistentes com os resultados experimentais medidos.

Huber *et al* (2009) propuseram uma equação de estado do tipo Helmholtz para modelar as propriedades termodinâmicas do biodiesel com dados experimentais de mistura de cinco ésteres metílicos que compõem o biodiesel de soja (palmitato de metila, oleato de metila, estearato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila). Os dados de densidade, velocidade do som e temperatura de ebulição a 83 kPa foram comparados com as propriedades obtidas pelo modelo. Os autores afirmam que o modelo pode representar as propriedades termodinâmicas de qualquer biodiesel que possa ter a composição expressa nos ésteres citados anteriormente. Os desvios apresentados pelos autores são de 0,6% para a previsão da densidade, 0,4% para a velocidade do som e temperatura de ebulição.

Para prever a solubilidade da água em biodieseis de óleos de palma, soja, milho e de fritura, Rostami *et al* (2012) utilizaram o modelo UNIQUAC com parâmetros obtidos a partir de dados experimentais do próprio trabalho.

A equação de estado cúbica de Peng-Robinson com e sem um termo de associação foi usada por Arvelos *et al* (2014) para a descrição de dados de equilíbrio líquido-vapor a alta pressão dos sistemas metanol/etanol + ésteres metílicos, com as regras de mistura de Van der Waals. Bons resultados foram obtidos, porém com a necessidade do uso de parâmetros binários de interação dependentes da temperatura em ambas as abordagens.

2.4 Equilíbrio de Fases

2.4.1 Teoria

O estado de equilíbrio é definido como aquele em que as forças motrizes (ou potenciais) capazes de gerar mudanças são nulas.

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

Os equilíbrios térmico e mecânico de um sistema podem ser assegurados quando a temperatura e a pressão de cada uma de suas fases forem idênticas. Já o equilíbrio termodinâmico ocorre quando o potencial químico de cada espécie é o mesmo em todas as fases. Na prática da engenharia, a hipótese de equilíbrio é justificada quando ela leva a resultados com precisão satisfatória. Por exemplo, nos pratos de uma coluna de destilação, o equilíbrio entre as fases líquida e vapor é normalmente admitido (SMITH *et al*, 2000).

Outro caso de equilíbrio ocorre quando pares de líquidos puros, misturados em certas faixas de composições, se dividem em duas fases de composições distintas. Caso estas fases estejam em equilíbrio termodinâmico, se fala em equilíbrio líquido-líquido.

Para resolver tanto problemas envolvendo equilíbrio líquido-líquido como líquido-vapor, pode-se utilizar modelos termodinâmicos baseados nas propriedades residuais e coeficientes de fugacidade ou através daqueles baseados nos coeficientes de atividade e as propriedades em excesso de todos os componentes entre as fases. Enquanto a relação fundamental de propriedades residuais encontra a sua utilidade na sua direta relação com dados experimentais PVT e equações de estado, a relação fundamental das propriedades em excesso é útil porque $V^E, H^E \; e \; \gamma_i$ são todos experimentalmente acessíveis (SMITH *et al*, 2000). A discussão aqui irá se concentrar no cálculo do coeficiente de atividade devido ao modelo termodinâmico adotado no trabalho.

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

Existem diversos modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade, como a equação de Redlich/Kister, as equações de Margules e as equações de Van Laar, de tratamento generalista a partir de funções racionais. Estes modelos oferecem grande flexibilidade no ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários, mas falham ao admitir uma base racional para sistemas multicomponentes (SMITH *et al*, 2000).

Diferentemente dos modelos acima citados, os modelos de composição local são fundamentados na termodinâmica molecular e admitem que, em uma solução líquida, as

composições locais, diferentes da composição global, são responsáveis pelas orientações moleculares não aleatórias e interações de curto alcance, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares (SMITH *et al*, 2000).

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

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

Neste trabalho, o modelo termodinâmico adotado para a predição do equilíbrio de fases e cálculo do coeficiente de atividade foi o UNIQUAC. Tal modelo mostrou-se o mais adequado, baseado nos resultados de Lee *et al* (2010), na predição do equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-vapor para os componentes utilizados na simulação, isso encontra-se mais detalhado no tópico 2.4.2.

2.4.2 O Modelo UNIQUAC

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

A expressão do modelo UNIQUAC é:

$$ln\gamma_i = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + 0{,}5q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + L_i - \left(\frac{\phi_i}{x_i}\right)\sum_j L_i x_i + q_i\left(1 - ln\sum_j \theta_j \tau_{ji_{ji}}\right) - q_i \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{ki}}\right) \quad (2.1)$$

$$L_i = 0{,}5Z(r_j - q_j) - r_j + 1 \quad (2.2)$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.3)$$

$$\tau_{ij} = \exp - [\frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT}] \quad (2.4)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.5)$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{2{,}5.10^9} \quad (2.6)$$

$$r_i = \frac{V_{wi}}{15{,}17} \quad (2.7)$$

Em que:

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

O modelo UNIQUAC é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas não eletrolíticas, contendo componentes polares ou não, incluindo sistemas parcialmente miscíveis. Este trabalho utilizou os resultados de Lee *et al* (2010) para predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários glicerol/metanol/oleato de metila e água/metanol/oleato de metila. O trabalho de Lee concluiu ser o modelo UNIQUAC o mais adequado na predição dos dados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas estudados, os parâmetros binários do modelo ajustado são apresentados na Tabela 2.2. Há, entretanto, uma pequena adaptação para o Hysys em relação aos parâmetros da forma como estão colocados no artigo de Lee. No artigo é chamado de b_{ij} os parâmetros a_{ij} da Tabela 2.2, além disso é necessário multiplicá-los por – R (-1,98 cal/gmol.K).

Tabela 2.2 – Parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC (Lee et al., 2010).

a_{ij} (cal/gmol)	Água	Metanol	Glicerol	Oleato
Água	-	-1536	x	-239,41
Metanol	585,01	-	-491,18	71,82
Glicerol	x	1353,07	-	63,69
Oleato	2684,12	556,86	1378,61	-

Os parâmetros acima correspondem aos aij da equação $\tau_{ij} = exp-(\frac{a_{ij}}{R*T} + \frac{b_{ij}}{R})$. *Os parâmetros bij da equação são todos nulos.*

A pesquisa dos parâmetros de interação binária para água/glicerol e glicerol/água, foi omitida pelos autores já que os mesmos consideram que tais parâmetros não possuem influência significativa no equilíbrio do sistema. Os ternários água/metanol/oleato de metila e glicerol/metanol/oleato de metila na temperatura de 298,2 K, conforme obtido por Lee, estão representados nas Figuras 2.10 e 2.11, respectivamente. Diz-se Correlação-Uniquac os resultados obtidos a partir do modelo UNIQUAC, e Predição-Uniquac os resultados a partir do modelo UNIQUAC com parâmetros estimados através da ajuda do modelo UNIFAC.

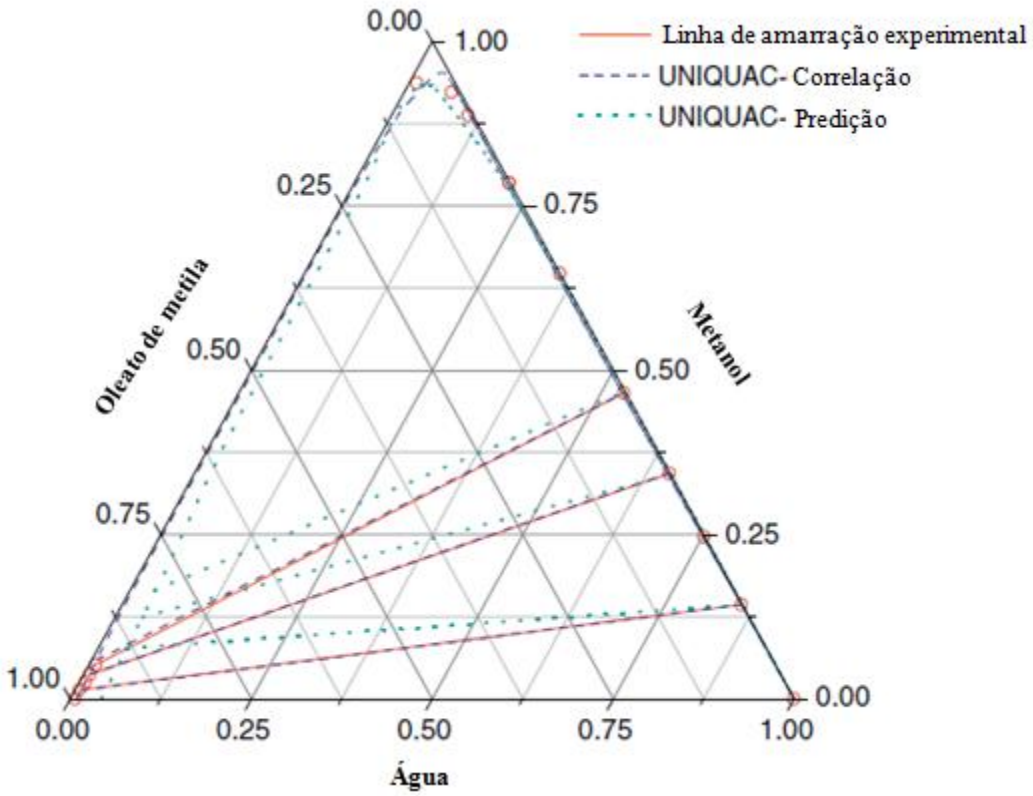

Figura 2.10 – Diagrama Ternário água/metanol/oleato de metila a 298,2K (Lee *et al*, 2010).

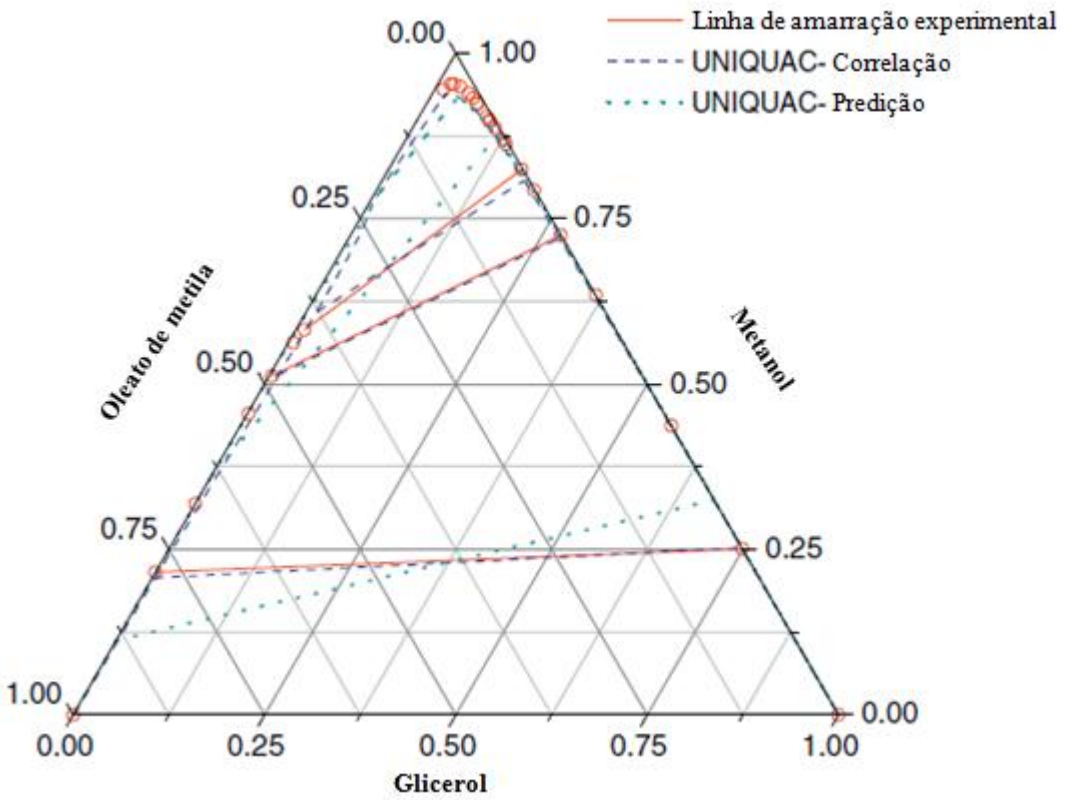

Figura 2.11 – Diagrama Ternário glicerol/metanol/oleato de metila a 298,2K (Lee *et al*, 2010).

Observa-se que o metanol se distribui favoravelmente na fase aquosa, deixando o biodiesel com apenas uma pequena quantidade de metanol residual. Além disto, a análise do ternário água/metanol/oleato de metila (Figura 2.10) sugere que a água é uma boa escolha de solvente capaz de realizar a separação inicial do metanol do biodiesel, já que o metanol se distribui de maneira muito mais pronunciada na água do que no biodiesel. A análise do ternário glicerol/metanol/oleato de metila (Figura 2.11) também apresenta bons resultados, corroborando a separação entre as fases glicerinosa e a rica em biodiesel.

Para a predição de equilíbrio líquido-vapor em sistemas de álcool + ésteres e solubilidade de água em biodiesel, embora Oliveira *et al* (2014) afirmem que as equações do tipo SAFT (*Statistical Association Fluid Theory*) sejam a melhor opção, Tu *et al* (1997) utilizaram o modelo UNIQUAC para descrever satisfatoriamente dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de metanol com ésteres metílicos. Além é claro do estudo de Lee que também confirmou tal utilização do modelo UNIQUAC.

2.5 Cinética da Transesterificação

Os óleos vegetais e gorduras animais são geralmente convertidos em biodiesel a partir do processo de transesterificação. A transesterificação para produção de biodiesel pode ser realizada em meio homogêneo ou heterogêneo e, ainda mais, por catálise alcalina (ex: com catalisadores como KOH, NaOH, $NaOCH_3$, $NaOCH_2CH_3$) ou ácida (ex: com catalisadores como H_2SO_4, H_3PO_4).

A catálise básica é normalmentemais usada por razões econômicas, disponibilidade de catalisadores, rapidez, e por apresentar um melhor rendimento que a ácida (FERRARI *et al*, 2005).

A produção de biodiesel por transesterificação consiste em reagir o óleo vegetal ou gordura animal, fonte de triglicerídeo, com metanol (ou etanol), na presença de catalisador, produzindo glicerol e ésteres metílicos (ou etílicos) de ácidos graxos – biodiesel. O álcool é adicionado em excesso a fim de deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel e também para facilitar a separação do produto, através da formação de duas fases parcialmente miscíveis (uma rica em glicerina e outra rica nos ésteres do biodiesel).

Um fator importante na cinética de transesterificação é a qualidade da matéria-prima utilizada. Isto porque óleos que contenham alto teor de acidez são bastante propícios à ocorrêcia da reação lateral de saponificação, que consome catalisador e diminui, assim, o rendimento da reação. De acordo com Lopes (1983), os ácidos graxos livres são imediatamente saponificados, pois esta reação é cineticamente preferida. O teor de água também deve ser controlado, já que ao reagir com o triglicerídeo do óleo a água forma mais ácidos graxos livres.

Outro fator importante é a intensidade de mistura do meio. Como triglicerídeo e metanol são imiscíveis, o contato entre os reagentes deve ser promovido por agitação mecânica, de forma a favorecer a transferência de massa e, conseqüentemente, a reação propriamente dita (BESSA *et al*, 2011).

Noureddini e Zhu (1997) investigaram a transesterificação de óleo de soja com metanol e catalisador hidróxido de sódio à pressão atmosférica, variando a temperatura reacional e a intensidade de mistura do meio, e mantendo constantes a proporção de metanol/óleo

(6:1) e o teor de catalisador (0,2% em peso de óleo). Segundo os autores, a reação de transesterificação é formada de três etapas consecutivas e reversíveis, correspondendo à formação do diglicerídeo, mono glicerídeo e do glicerol. Cada etapa produz uma das três moléculas de éster metílico da estequiometria global, conforme ilustra a Figura 2.12.

$$TG + MetOH \xleftrightarrow{k_1 / k_2} DG + E$$

$$DG + MetOH \xleftrightarrow{k_3 / k_4} MG + E$$

$$MG + MetOH \xleftrightarrow{k_5 / k_6} GL + E$$

Figura 2.12 – Reações parcias da transesterificação do biodiesel.

A modelagem cinética das reações acima, de segunda ordem para todas (primeira ordem em relação a cada reagente), mostrou boa adequação aos pontos experimentais. Os parâmetros da equação de Arrhenius foram obtidos para todas as reações diretas e reversas, conforme Tabela 2.3 abaixo. Os dados supõem intensidade de mistura do meio, equivalente ao número de Reynolds igual a 6200.

Tabela 2.3 – Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius, Re = 6.200 (Noureddini e Zhu, 1997)

Reação	E_a (cal/mol)	k (L/mol*min) a 50 ^{0}C	k_0 (L/mol*min)
TG → DG	13.145	0,050	$3,89 \cdot 10^7$
DG → TG	9.932	0,110	$5,74 \cdot 10^5$
DG → MG	19.860	0,215	$5,82 \cdot 10^{12}$
MG → DG	14.639	1,228	$9,78 \cdot 10^9$
MG → GL	6.421	0,242	$5,33 \cdot 10^3$
GL → MG	9.588	0,007	$2,14 \cdot 10^4$

(Equação de Arrhenius, $k = k_o * \exp(-E_a/RT)$, E_a sendo a energia de ativação e k_o constante pré-exponencial. A unidade de concentração utilizada para o cálculo da velocidade das reações foi mol/L.)

Santos (2007) relata uma série de experimentos envolvendo catálise homogênea básica a partir de óleos de mamona, soja e sebo bovino, utilizando metanol e etanol, além de diversos catalisadores, a 50°C. A partir de óleo de soja, metanol e hidróxido de sódio, o trabalho apresenta dados de conversão de 91,5% (30 min) e 92,1% (60 min), para 0,4% em peso de catalisador; e 93,3% (30 min) e 93,5% (60 min) para 0,8% em peso de catalisador; todos considerando razão molar metanol/óleo 6:1, dentre outros. O estudo concluiu que o tempo de reação é a variável menos influente na conversão reacional, quando comparada a outras variáveis como teor de catalisador e razão molar metanol/óleo, também investigados no trabalho de Santos. Além disso, um estudo cinético foi realizado com alguns sistemas óleo/álcool/catalisador, sendo que a maioria mostrou melhor ajuste dos dados experimentais segundo modelo de segunda ordem; sendo apresentadas as velocidades encontradas (todas a 50°C).

Bessa *et al* (2011) reportaram em seu trabalho a simulação de um reator de transesterificação, avaliando a influência de seu volume na conversão da reação com óleo de soja e metanol. Conversões de 91,8% até 97,4% foram encontradas em alguns dos testes computacionais.

Dada a alta conversão da reação, de 91,5% a 93,5%, segundo Santos (2007), e de até 97%, segundo Bessa *et al* (2011), foi feita uma simplificação do modelo cinético neste trabalho, de modo a considerar apenas a reação global e sua reação reversa. Assim sendo, os parâmetros cinéticos escolhidos na modelagem reacional foram aqueles referentes à última reação parcial (direta e reversa), dados nas duas últimas linhas da Tabela 2.3. A escolha desta reação, em detrimento da reação mais lenta do conjunto de reações parciais, foi devido a todas as reaçãos apresentarem velocidades de mesma ordem de grandeza. É comum, na prática, a utilização da última reação parcial como representativa da cinética, já que a mesma resulta na formação dos principais compostos da transesterificação (biodiesel e glicerol). Deste modo, os parâmetros cinéticos considerados nas simulações foram: 6.421 cal/mol e 9.588 cal/mol, para as energias de ativação das reações direta e reversa, respectivamente; e $5{,}33 * 10^3$ L/(mol.min) e $2{,}14 * 10^4$ L/(mol.min), para as constantes pré-exponenciais das reações direta e reversa, respectivamente.

2.6 Simulador HYSYS

O simulador de processo Aspentech Hysys 2006 é um simulador comercial de uso generalizado na indústria, tendo sido utilizado no presente trabalho. O simulador possui dois modos de operação: estático e dinâmico.

A simulação de plantas deve ser iniciada com a construção de um modelo conceitual para determinar os equipamentos básicos requeridos no respectivo processo. Baseado no projeto conceitual, pode-se construir um modelo em regime permanente e direcionar uma otimização para determinar as condições de operação mais desejáveis (HYPROTECH, 2002).

Na Figura 2.13, há um pequeno exemplo de planta simulada no software HYSYS.

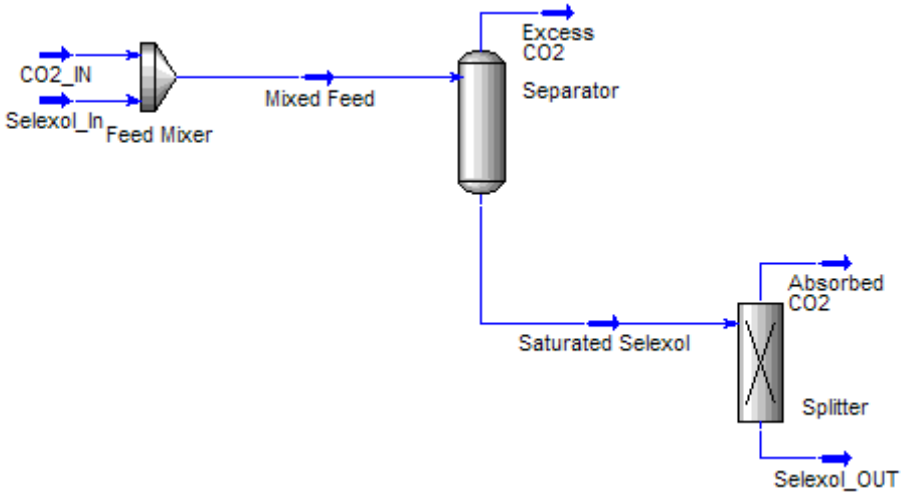

Figura 2.13 – Modelo de processo para cálculo de solubilidade do CO_2 em Selexol (Unisim Design Tutorial, 2008).

2.6.1 Representação de Processo no HYSYS

A representação de um processo no HYSYS é denominada *flowsheet*. Um *flowsheet*, definido de forma genérica, trata-se de um diagrama que pretende representar de um forma bastante simples, ordenada e facilmente compreensível, as várias etapas de

qualquer procedimento, processo de fabricação, funcionamento de sistemas ou equipamentos, etc., assim como as relações de dependência entre elas (COSTA, 2011).

O PFD (Process Flow Diagram) fornece uma representação gráfica do *flowsheet*. No PFD é onde se incluem as correntes de processo e os equipamentos, permitindo a construção do diagrama da planta do processo desejado. Utilizando as ferramentas disponíveis, é possível instalar, deletar, conectar, mudar de posição objetos, verificar e editar suas propriedades (COSTA, 2011). A Figura 2.14 mostra o ambiente de simulação do HYSYS com a construção de um processo de separação de frações advindas da produção de biodiesel.

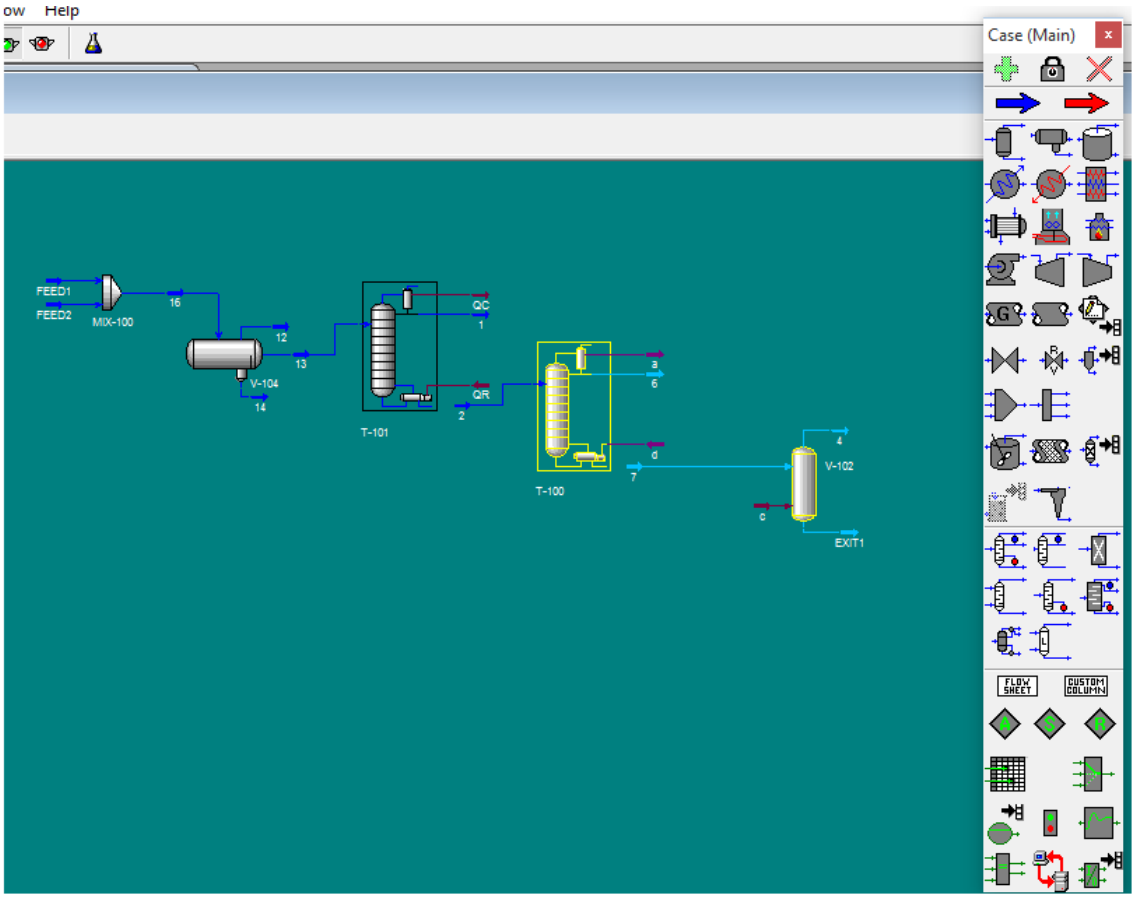

Figura 2.14 – Ambiente de simulação do HYSYS.

Uma das maneiras de instalar um objeto na simulação é através da palheta de objetos (*Object Pallette*) que pode ser visualizada no lado direito do ambiente de simulação

mostrado na Figura 2.14. Ela está organizada dentro das seguintes categorias da parte superior a inferior:

- *Streams;*
- *Vessels (separator, 3-phase separator, tank);*
- *Heat Transfer Equipment;*
- *Rotating Equipment (compressor, expander, pump);*
- *Piping Equipment;*
- *Solids Handling;*
- *Reactors;*
- *Prebuilt Columns;*
- *Shortcut Columns;*
- *Logicals.*

2.6.2 Fluid Package, Termodinâmica e Propriedades

No HYSYS, quando se inicia uma nova simulação deve-se definir um *fluid package*. O software disponibiliza uma diversidade de pacotes para cálculo de propriedades, proporcionando uma boa precisão para determinação de propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte. Sua base de dados possui mais de 1500 componentes, com mais de 1600 pares de coeficientes binários. O pacote computacional também disponibiliza um aplicativo para estimação de propriedades através de componentes hipotéticos. Sua base de dados inclui uma diversidade de compostos da indústria química, permitindo ainda que fontes externas sejam adicionadas e forneçam predições melhoradas. Além disso, propriedades específicas podem também ser alimentadas pelos usuários.

O aplicativo inclui um gerenciador para definição dos compostos, pacotes termodinâmicos, compostos hipotéticos, etc. Cada lista de componentes possui um pacote termodinâmico que alimenta a simulação. Uma vez alterada uma propriedade no gerenciador, toda simulação automaticamente é recalculada com o novo pacote de dados (RAMIS, 2009).

2.6.2.1 Equações de Estado

Todos os métodos baseados em equações de estado e suas aplicações específicas são descritos na Tabela 2.4.

EOS	DESCRIÇÃO
Kabadi Danner	Este modelo é uma modificação da equação de estado SRK, de modo a melhorar as estimativas do equilíbrio vapor-líquido-líquido para sistemas de água-hidrocarbonetos, em particular para elevadas diluições.
Lee-Kesler Plocker	Este modelo é o método geral mais rigoroso para substâncias não polares e suas misturas.
Peng Robinson	Este modelo é ideal para cálculos de equilíbrio líquido-vapor assim como para o cálculo de massas específicas de líquidos em sistemas de hidrocarbonetos. Vários melhoramentos ao modelo original PR têm sido efetuados para alargar a sua gama de aplicação e para melhorar as previsões de alguns sistemas não ideais. No entanto, em situações em que existem sistemas altamente não ideais, é recomendado a utilização de modelos de atividade.
PRSV	Esta é uma modificação da equação de estado PR a qual alarga a aplicação do método PR original para sistemas moderadamente não ideais.
SRK	Em muitos casos produz resultados comparáveis com a PR, mas a sua gama de aplicação é significativamente mais limitada. Este método não é confiável para sistemas não ideais.
Sour PR	Combina a equação de estado de PR e o modelo de Wilson API-Sour aplicável a sistemas com água.
Sour SRK	Combina os modelos de Soave Redlich Kwong e de Wilson API-Sour.
Zudkevitch Joffee	É uma modificação da equação de estado Redlich Kwong. Este modelo foi criado para melhorar a previsão do equilíbrio líquido-vapor em sistemas de hidrocarbonetos, e sistemas contendo hidrogénio.

Tabela 2.4 – EOSs e suas respectivas aplicações (Introdução à Simulação de Processos, Lisboa, 2005).

2.6.2.2 Modelos de G^E

Embora os modelos baseados em equações de estado tenham provado a sua aplicabilidade na previsão das propriedades da maior parte dos fluidos constituídos por hidrocarbonetos numa larga gama de condições operacionais, a sua aplicação tem sido limitada a componentes essencialmente não polares ou pouco polares. Para sistemas altamente não polares ou muito polares, devem usar-se preferencialmente modelos de atividade. Os modelos de atividade listados na Tabela 2.3 abaixo, estão disponíveis no *Property Package* do simulador.

MODELOS DE ATIVIDADE	**DESCRIÇÃO**
Chien Null	Fornece uma plataforma consistente para aplicação dos modelos de atividade baseados em interações binárias. Permite a seleção do melhor modelo de atividade para cada par de espécies.
UNIQUAC	Utiliza a mecânica estatística e a teoria "quasi-chemical" de Guggenheim para representar a estrutura líquida. A equação é capaz de representar os equilíbrios de fases líquido/líquido, líquido/vapor e vapor/líquido/líquido, com um rigor comparável ao da equação NRTL, mas necessitando recorrer a menos parâmetros.
Extended NRTL	Esta variação do modelo NRTL permite introduzir valores para os parâmetros A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, $Alp1_{ij}$ e $Alp2_{ij}$ usados na definição dos coeficientes de atividade dos componentes. Recomenda-se a aplicação deste modelo a sistemas: *i)* com uma gama de pontos de ebulição muito extensa entre os compostos; e *ii)* onde é necessário resolver simultaneamente os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido, e existe uma grande diferença de pontos de ebulição ou faixas de concentração alargadas entre os componentes.

(Continuação da tabela 2.5)

General NRTL	Esta variação do modelo NRTL permite a seleção do formato da equação para os parâmetros τ e α. Recomenda-se a aplicação deste modelo a sistemas: i) com uma gama de pontos de ebulição muito extensa entre os componentes; e ii) onde é necessário resolver simultaneamente os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido, existindo uma grande diferença de pontos de ebulição ou faixas de concentração alargadas entre os componentes.
Margules	Este modelo representa o primeiro desenvolvimento baseado na energia de Gibbs em excesso. A equação não possui nenhuma base teórica mas é muito útil para estimativas rápidas e interpretação de resultados.
NRTL	Esta é uma extensão da equação de Wilson. Utiliza a mecânica estatística e a teoria da célula líquida para representar a estrutura da fase líquida. É capaz de representar o comportamento dos equilíbrios de fases líquido-vapor, líquido-líquido e vapor-líquido-líquido.
Van Laar	Esta equação ajusta-se perfeitamente a muitos sistemas, particularmente para distribuições resultantes do equilíbrio líquido/líquido dos seus componentes. Pode ser usada em sistemas que exibam desvios positivos ou negativos à lei de Raoult. No entanto, geralmente, possuem um fraco comportamento em sistemas com componentes halogenados e álcoois.
Wilson	É a primeira equação de coeficientes de atividade a utilizar o modelo da composição local para obter a expressão da energia de Gibbs em excesso. Oferece uma abordagem termodinamicamente consistente na previsão do comportamento multicomponente a partir de parâmetros de equilíbrio binário. No entanto o modelo de Wilson não pode ser usado para sistemas com duas fases líquidas.

Tabela 2.5 - Modelos de Atividade e suas respectivas aplicações (Introdução à Simulação de Processos, Lisboa, 2005).

2.6.2.3 Modelos Chao Seader

Os métodos Chao Seader e Grayson Streed são velhos métodos empíricos. A correlação Grayson Streed é uma extensão do método Chao Seader com especial aplicabilidade para o hidrogênio. No HYSYS somente são usados os valores de equilíbrio produzidos por estas correlações. O método Lee-Kesler é usado para determinar a entalpia e entropia do líquido e vapor.

MODELO CHAO SEADER	DESCRIÇÃO
Chao Seader	Utilize este método para hidrocarbonetos pesados, onde a pressão é inferior a 10 342 kPa (1 500 psia), e faixa de temperaturas entre – 17,78ºC e 260ºC.
Grayson Streed	Recomendado para simular sistemas de hidrocarbonetos pesados com um elevado conteúdo em hidrogênio.

Tabela 2.6 – Modelos Chao Seader e suas respectivas aplicações (Introdução à Simulação de Processos, Lisboa, 2005).

2.6.2.4 Modelos de Pressão de Vapor

Os modelos de pressão de vapor podem ser usados para misturas ideais a baixas pressões. Misturas ideais incluem sistemas de hidrocarbonetos e misturas tais como cetonas e álcoois, onde o comportamento da fase líquida é aproximadamente ideal. Estes modelos podem também ser usados como uma primeira aproximação para sistemas não ideais.

MODELOS DE PRESSÃO DE VAPOR	DESCRIÇÃO
Antoine	Este modelo é aplicável a sistemas de baixa pressão que se comportam idealmente.
Braun K10	Este modelo é estritamente aplicável a sistemas de hidrocarbonetos pesados a baixa pressão. O modelo utiliza o método Braun de convergência da pressão onde, dado o ponto de ebulição normal do componente, o valor de K é calculado à temperatura do sistema e 10 psia (68,95 kPa).
Esso Tabular	Este modelo é estritamente aplicável a sistemas de hidrocarbonetos a baixa pressão. O modelo utiliza uma modificação do modelo de pressão de vapor de Maxwell-Bonnel.

Tabela 2.7 – Modelos de Pressão de Vapor e suas respectivas aplicações (Introdução à Simulação de Processos, Lisboa, 2005)

2.6.3 Interface OLE

O simulador Hysys foi desenvolvido com uma estrutura modular de programação orientada a objetos, utilizando a tecnologia Microsoft COM®. Portanto, as propriedades do Hysys podem ser acessadas através de outros aplicativos compatíveis com esta tecnologia. O modo mais simples de fazer esta comunicação é a utilização da linguagem de programação Microsoft Visual Basic® disponível nos aplicativos Microsoft e conhecida como VBA (*Visual Basic For Applications*). A capacidade de realizar esta comunicação é chamada pela Aspentech de *Automation.* Assim cada objeto é considerado como um *container* associado a um conjunto de funções e variáveis que podem ser acessadas (BHUTANI *et al*, 2007).

As funções de um objeto do Hysys são chamadas de métodos e as variáveis ligadas a ele são chamadas de propriedades. Na Figura 2.15, pode-se vislumbrar graficamente um objeto, suas propriedades e os métodos associados ao objeto.

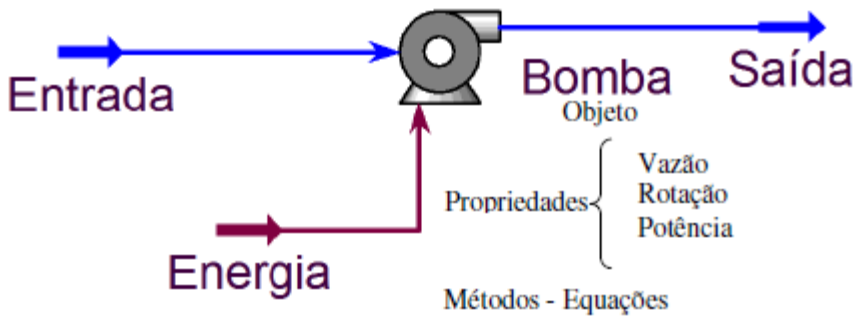

Figura 2.15 – Sistema composto por uma bomba representando suas propriedades e métodos. (Ramis, 2009)

No Hysys existem mais de 340 objetos disponíveis, contendo mais de 5.000 propriedades e métodos. Para todos os objetos, a biblioteca do *software* mostra suas propriedades e métodos associados. Para cada propriedade, a biblioteca informa o tipo de resposta que deve ser esperada. Para cada o método, a biblioteca mostra os argumentos que são necessários para executá-la e as respostas que devem ser esperadas. Na Figura 2.16, pode ser visualizada a tela da biblioteca do Hysys. Em destaque para o objeto *Separator*, que possui diversas propriedades e métodos.

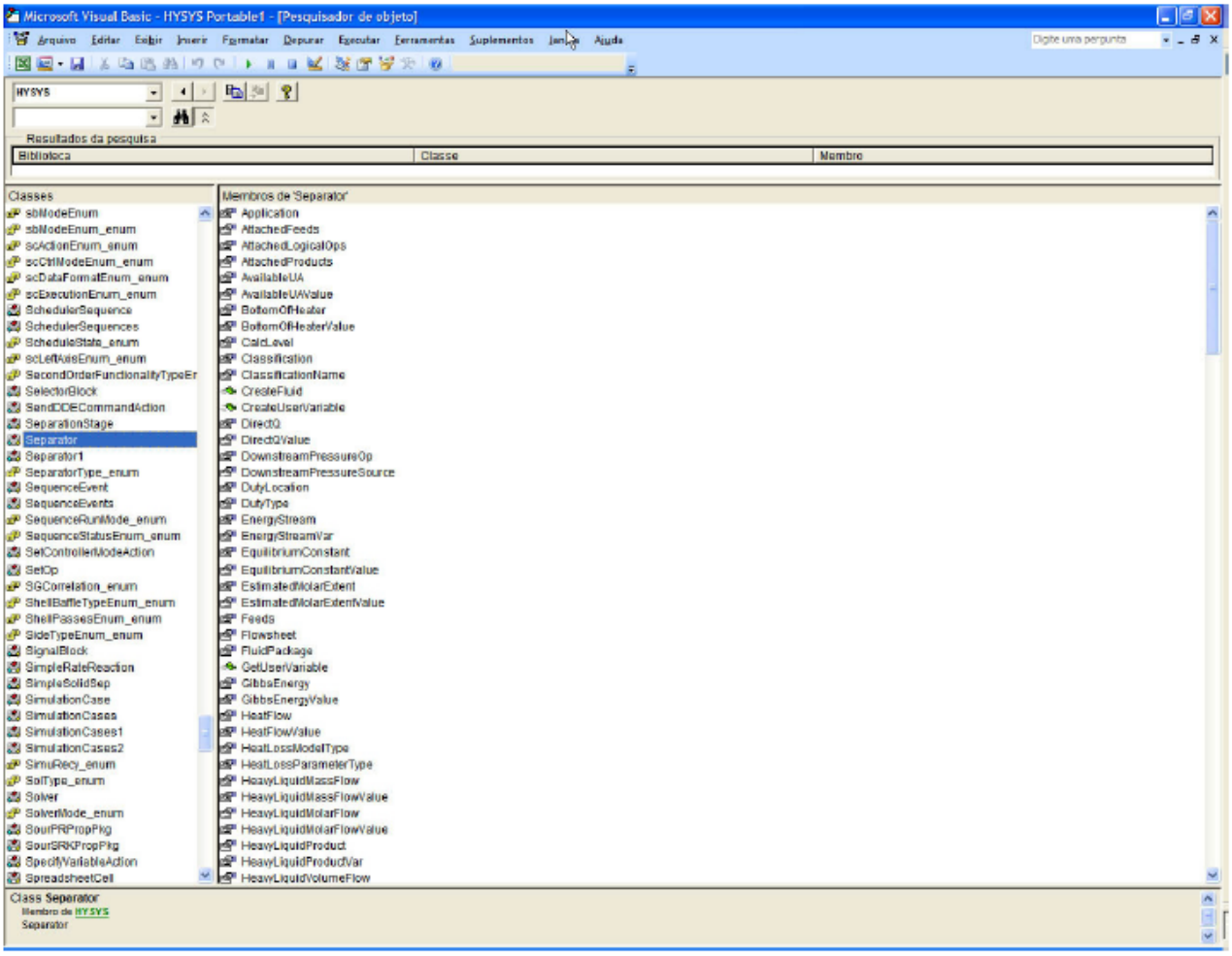

Figura 2.16 - Tela do VBA mostrando a biblioteca de objetos, com destaque para o objeto *separator* e uma parte de suas propriedades e métodos. (Ramis, 2009)

Para acessar as simulações a partir do Visual Basic, o objeto *SimulationCase* deve ser declarado e conectado através do método *GetObject*. A partir daí, outros objetos podem ser acessados. Dentre eles, os principais são:

a) *MaterialStreams*: Definição das correntes materiais da simulação;

b) *EnergySreams*: Definição das correntes de energia da simulação;

c) *Operations*: Definição dos equipamentos e planilhas existentes na simulação;

d) *Integrator*: Definição dos parâmetros da simulação, incluindo passo, início, fim, parada, etc.;

e) *Basismanager*: Definição dos modelos a serem usados, componentes, hipotéticos, etc.;

f) *ReactionSet*: Definição das reações químicas da simulação.

Em modo estático, a simulação é controlada através do método *CanSolve*. Se o método é definido com *TRUE*, a simulação é executada; se *FALSE*, não é executada. Para acessar valores diretamente no Hysys, usam-se as função *GetValue* e *SetValue*. Com a função *GetValue* pode-se ler qualquer valor de uma propriedade de um objeto do Hysys. Por outro lado, com a função *SetValue* pode-se definir qualquer valor de uma propriedade que permita acesso no Hysys. Contudo, nem todas as variáveis e propriedades podem ser definidas, já que algumas delas são calculadas. (RAMIS, 2009)

Tipicamente usa-se a função *SetValue* em uma simulação para definir um valor de entrada (pressão, temperatura, composição, vazão, etc.). Na Figura 2.17, pode-se visualizar um exemplo de uso da função *GetValue*, acessando a corrente ENTRADA da Figura 2.5.

```
(Geral)                                                    AcessandoENTRADA
Function AcessandoENTRADA()

  Dim hyApp As Hysys.Application          'HYSYS Application
    Dim hyCase As Hysys.SimulationCase      'HYSYS Case
    'Conectando to Hysys
    Set hyApp = GetObject(, "HYSYS.Application")
    'Acessa o caso aberto
    Set hyCase = hyApp.ActiveDocument

Dim hyStream As ProcessStream
Dim TemperatureVal As Double

Set hyStream = hyCase.Flowsheet.MaterialStreams("ENTRADA")
TemperatureVal = hyStream.Temperature.GetValue("C") ' Lê a temperatura da corrente ENTRADA em Celsius
MsgBox hyStream.Name & " temperature(C) = " & TemperatureVal ' Caixa de mensagem informando o valor da temperatura

End Function
```

Figura 2.17 – Exemplo de uso da função *GetValue*. (Ramis, 2009)

2.7 Simulações com Incertezas

As incertezas ou variabilidades em modelos de engenharia podem ser expressadas em termos de distribuições probabilísticas. As distribuições de probabilidade mostram a faixa de valores que a variável poderia ter e probabilidade de ocorrência de cada valor dentro daquela faixa. Assim, as distribuições definem a regra para a descrição das medidas de probabilidade associadas com os valores da variável aleatória (incerteza). Distribuições de probabilidade podem ser descritas em sua totalidade como funções de distribuição cumulativa (DIWEKAR e RUBIN, 1999).

Melaaen e Owren (1991) fizeram um estudo de simulação probabilística num projeto de uma planta de produção de gás natural liquefeito, GNL, em que as incertezas foram associadas à razão de equilíbrio líquido-vapor e à entalpia para o nitrogênio, o metano, o etano, o propano, butano, pentano e hexano. O intuito da pesquisa era encontrar a composição ideal e a pressão de um fluido refrigerante multicomponente, bem como o consumo mínimo de energia.

Mizutani *et al* (2000) utilizaram um procedimento de simulação estocástica para o processo de fracionamento do óleo essencial de laranja, usando dióxido de carbono supercrítico numa coluna de extração de múltiplos estágios. Através de perturbações na pressão da corrente de entrada do processo, mediram tal influência no *Fold* (fator realacionado à concentração do produto, indicando quantas vezes aumentou a concentração do componente de interesse à alimentação). Dessa maneira indicando a probabilidade das condições propostas não atenderem às especificações do processo.

Camargo *et al* (2013) fizeram uso de um modelo de Monte Carlo para uma equação diferencial-integral, de transporte de nêutrons, dependente da energia. Estimando aleatoriamente variáveis, como o tipo de interação que um nêutron sofreria e as características de seu deslocamento num meio, através do uso de distribuições de probabilidade, conseguiram analisar detalhadamente a influência da energia na população de nêutrons e seu impacto na contribuição transiente ao ciclo de vida deles.

Pramada *et al* (2015) realizou uma análise estocástica num modelo de simulação de intrusão de águas marinhas em aqüíferos. Através de perturbações na variável condutividade hidráulica determinou-se o tamanho da distribuição de probabilidade da intrusão em solos heterogêneos.

Ho *et al* (2016) utilizaram um modelo de trocas gasosas para avaliar desordens fisiológicas e perdas de produto no armazenamento de pêras sob uma atmosfera controlada. Inserindo incertezas associadas a variáveis como: a morfologia da fruta, difusividade do oxigênio e do dióxido de carbono, bem como a taxa de respiração máxima, conseguiram mensurar o quanto os perfis gasosos internos de CO_2 e O_2 das frutas eram afetados.

3 METODOLOGIA DE GERAÇÃO DAS SIMULAÇÕES ESTOCÁSTICAS

Para a realização das simulações estocásticas, primeiramente, foi necessária a criação de uma simulação com valores médios em estado estacionário, para a qual utilizou-se o simulador Hysys. Tendo em mãos a simulação de valores médios, o próximo passo foi escolher a variável de saída que seria avaliada, e para tanto quais variáveis de entrada seriam perturbadas.

Após a escolha da variável em questão que seria perturbada, e já conhecendo seu valor médio que foi adotado na simulação do Hysys e um determinado desvio padrão que foi adotado para tal variável, foi então realizada uma distribuição normal no Excel. Nesta distribuição foram gerados 100 valores diferentes para a variável, na entrada do processo, que foi perturbada. Para comunicar a planilha de Excel que continha os valores com a simulação do Hysys, foi criado um ambiente de simulação em VBA no qual os dados de entrada eram exportados para a simulação no Hysys e obtidos de volta os dados de saída da variável que estava sendo avaliada. Então, esses dados eram mandados de volta para a planilha de Excel onde eram tratados e posteriormente gerados os histogramas.

A Figura 3.1 contém um diagrama de blocos exemplificando a metodologia adotada.

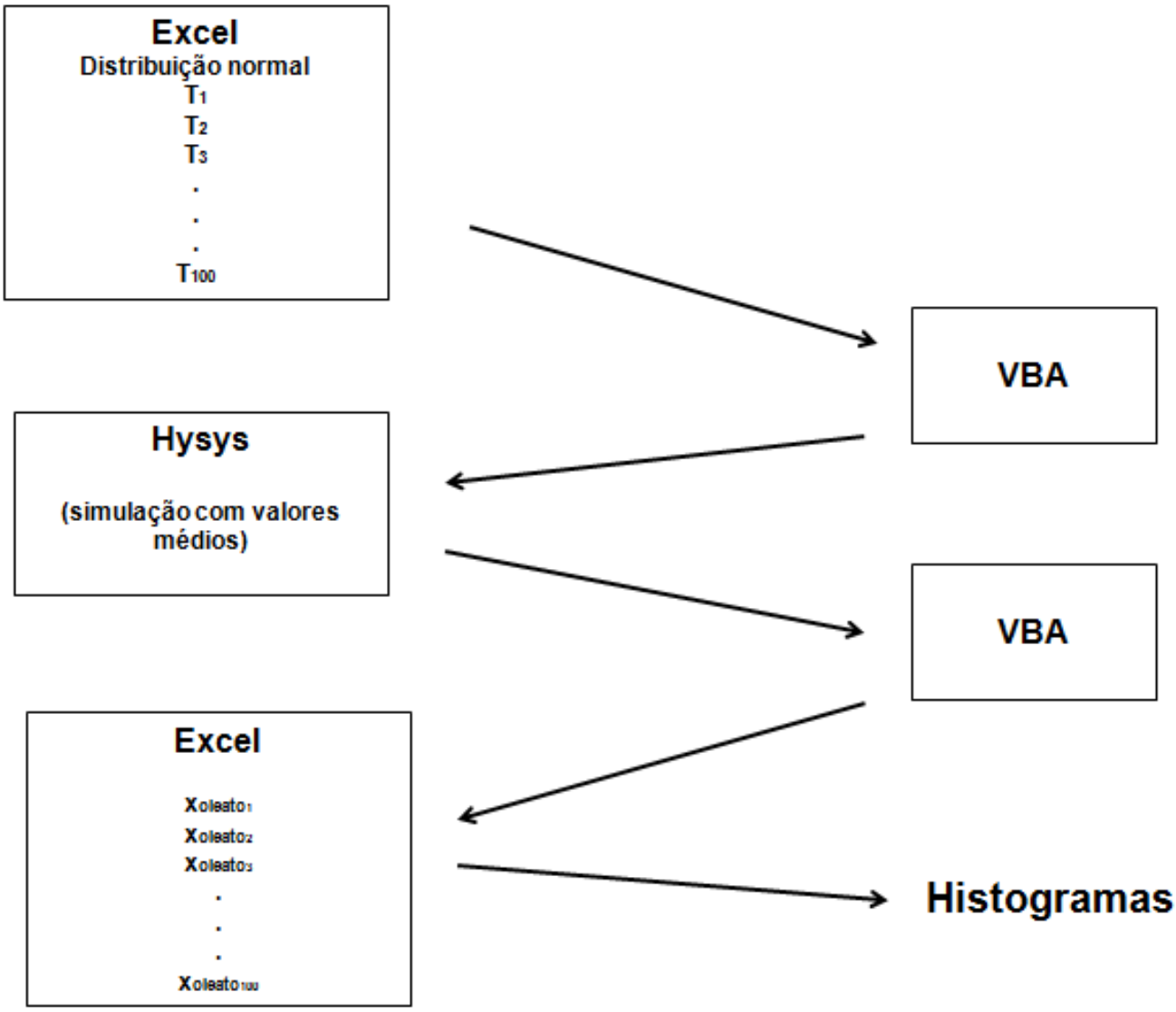

Figura 3.1 – Diagrama de blocos da metodologia adotada na geração das simulações estocásticas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo escolhido como fonte de matéria-prima para o biodiesel representado na simulação, foi o óleo de soja. Tal escolha foi feita com base na grande oferta deste óleo no país. Além disso, foi escolhido o biodiesel que fosse proveniente de uma rota metílica de transesterificação, portanto as correntes na simulação, após a etapa de reação, contém não só o éster (biodiesel), como metanol que é utilizado em excesso na reação, triglicerídeos (óleo de soja) que não reagiram por completo, e glicerina que é subproduto da reação, além da água que participa do processo na etapa de lavagem. Outra hipótese tomada nesta fase foi a consideração do óleo de soja ser formado apenas por triglicerídeos, desconsiderando assim os diacilglicerídeos e monoglicerídeos, isto para efeito de simplificação. O modelo termodinâmico adotado foi o UNIQUAC. Também não foi considerada nessa simulação a adoção de um modelo de eletrólitos, devido a possibilidade de ocorrência de reação de saponificação do triglicerídeo em presença de catalisar básico, tal situação não foi levantada nesse estudo.

Nesta simulação com a presença de só um éster na corrente de entrada do processo, inserida no Hysys, foi escolhido como matéria prima para representação do óleo de soja o triglicerídeo trioleína. Isso devido o éster oleato de metila ser o que está presente em maior concentração no biodiesel formado a partir do óleo de soja e metanol. Como pode-se ver na Tabela 4.1, o oleato representa 55,56% no biodiesel proveniente de soja e metanol. A escolha de apenas um éster para representar o biodiesel foi baseada em trabalhos anteriores de Bessa *et al* (2011) e Lim *et al* (2003). Além do mais, havia uma maior abundâncias de dados de equilíbrio de fases na literatura para ternários oleato de metila/água/metanol e oleato de metila/glicerol/metanol do que para os outros ésteres constituintes do biodiesel, além é claro dos dados cinéticos da reação de transesterificação com trioleína.

Devido algumas dificuldades no desenvolvimento da rotina em VBA, houve problemas quanto a implementação da estrutura de "Loop". Num primeiro momento os códigos de comando de exportação dos dados da planilha de Excel para o Hysys, bem como de importação dos resultados obtidos pelo simulador de volta para a planilha, foram implementados para cada rodada de simulação. Porém, como o tempo gasto na implementação da rotina estava muito grande, os resultados obtidos nas análises estocásticas subsequentes foram colocados diretamente nas planilhas.

Éster	Soja M
Laurato	0,0006
Miristato	0,1110
Palmitato	0,0006
Palmitoleato	0,0283
Estearato	0,2374
Oleato	0,5556
Linoleato	0,0553
Linolenato	0,0028
Araquidonato	0,0017
Gadoleato	0,0032
Behenato	0,0006
Erucato	0,0015
Lignocerato	0,0013
Nervonato	0,0000
Ricinoléico	0,00
Comp. Total	1,0000

Tabela 4.1 – Composição mássica de ésteres de amostra do biodiesel a base de soja e metanol. (Cavalvante, 2010)

4.1 Simulação do caso base

A planta utilizada para simulação foi baseada na proposta da empresa Lurgi (WÖRGETHER, 2007), que utilizava processos de purificação a vácuo do biodiesel e no projeto de usina para produção de biodiesel pela rota metílica de Aranda e Cruz (2007). A planta simulada possui capacidade produtiva de, aproximadamente, 957 kg/h de biodiesel e utiliza para este fim vazão mássica de óleo de soja e de metanol, respectivamente, de 1000 kg/h e 214 kg/h, respeitando a razão molar (6:1) de metanol/óleo de soja conforme Santos (2007). Do ponto de vista prático, pode-se considerar que a capacidade da planta corresponderia a projeto em escala piloto. O fluxograma de processo da unidade é apresentado na Figura 4.1. A corrente de entrada do reator CSTR-100 possui temperatura ambiente porém segue com pressão de 130 kPa com intuito de evitar vaporização de parte da mistura reacional no interior do reator, já que a reação de transesterificação do biodiesel é exotérmica e portanto a temperatura aumenta bastante no decorrer da reação. Além disso a temperatura da etapa é controlada de maneira a mantê-la em torno de 50°C. A corrente de saída do reator segue então para uma etapa de decantação onde ocorre a separação das fases ricas em glicerina (corrente

heavy3) e biodiesel (corrente light3). As correntes chamadas de *dummy*, no processo, possuem vazão nula. Elas se fazem necessárias devido o simulador pedir para que elas sejam colocadas devido a possibilidade de ocorrência de vaporização de parte da carga.

Segundo Lee *et al* (2010), o metanol se distribui preferencialmente em fase aquosa quando comparado à fase rica em biodiesel. Tal fato sugere que uma purificação inicial do biodiesel pode ser feita de maneira relativamente fácil pela sua lavagem com água. À corrente light3 é misturada a uma corrente de água de lavagem no misturador MIX-102, a corrente de saída 4 segue então para um tanque de lavagem. Nessa unidade de separação (extrator V-101) o biodiesel lavado sai na corrente 4_1, enquanto que a água de lavagem contendo metanol e glicerol sai pelo fundo na corrente 4_2.

A corrente heavy3 rica em glicerina, mas possuindo também em sua composição metanol e trioleína não reagidos, é misturada à corrente 4_2 no misturador MIX-100, de onde a corrente de saída 6 segue para o vaso de separação V-104. Tal vaso separador gera duas correntes, uma de fundo contendo glicerol impuro com cerca de 51% de concentração em massa, e outra de topo contendo água e metanol (corrente 7). A corrente 7 segue para a coluna de destilação T-100, que tem por intuito reciclar o metanol não reagido e água utilizada na lavagem anterior.

O processamento da corrente contendo biodiesel lavado (4_1) é realizado a vácuo, associado a uma redução da pressão na corrente de 101,3 kPa para 3,3 kPa. Tal operação tem o intuito de realizar a purificação do biodiesel a vácuo, já que as temperaturas nos 2 vasos flash utilizados para o refino não podem ser superiores a 240°C, que é a temperatura de degradação do biodiesel. O primeiro vaso (V-102) tem por função remover, pelo topo (corrente 5), excesso de água e metanol presentes na corrente de biodiesel úmido. A corrente de fundo contendo o biodiesel seco segue para o segundo vaso (V-103), que tem como objetivo remover o teor de óleo não reagido (trioleína) ainda presente no biodiesel. A corrente de topo do vaso V-103 posssui o biodiesel refinado numa concentração mássica de 99,9%. De acordo com a simulação, as outras concentrações e condições da corrente de produto no caso base encontram-se conforme os padrões da ANP, de acordo com a Tabela A.14 no Anexo V. O rendimento da etapa de reação nesta simulação do caso base foi de 96,6%, assim como a recuperação do biodiesel produzido foi de 98,6%. Os dados de composição, pressão e temperatura das correntes da simulação do caso base estão nas tabelas do Anexo I.

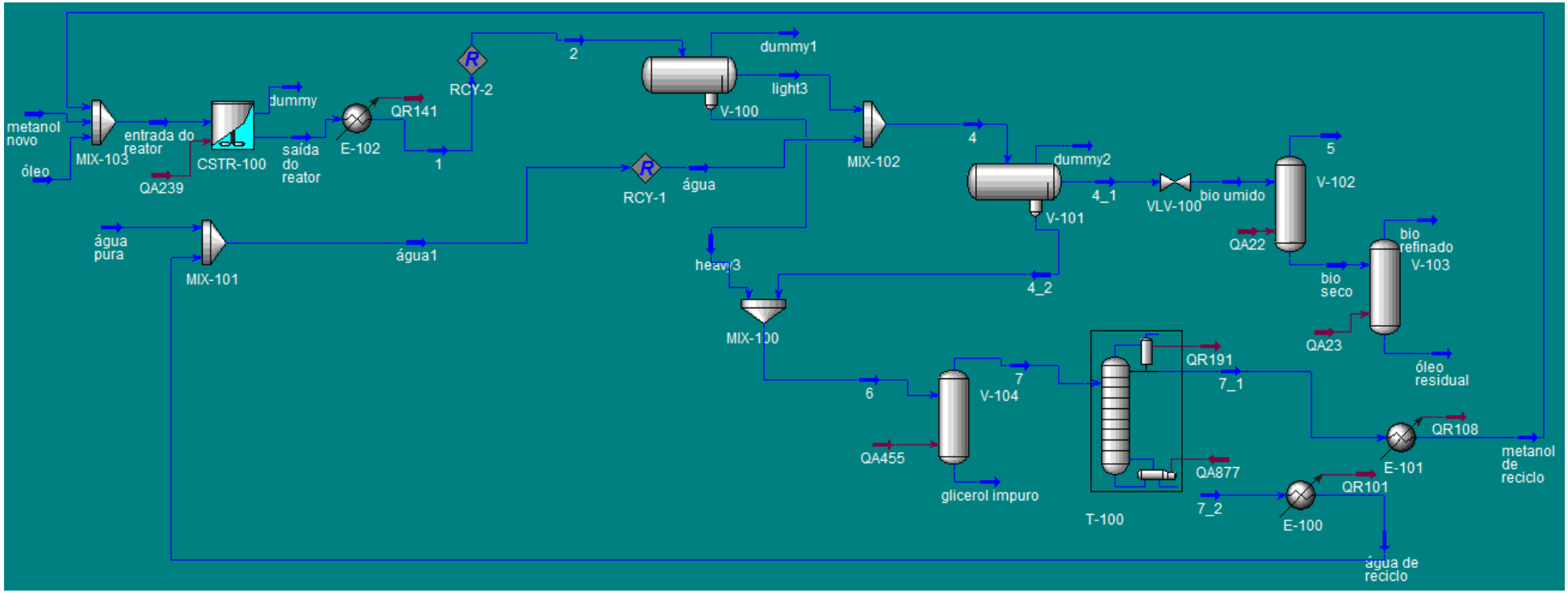

Figura 4.1 - Fluxograma da simulação do caso base, obtido no Hysys.

4.2 Avaliação da influência de perturbações na pressão do sistema de vácuo

Esta seção tem como objetivo apresentar a análise do comportamento da planta frente a variações operacionais no sistema de vácuo, discutindo como a simulação estocástica pode ser utilizada para gerenciar esta incerteza. Fundamentalmente, busca-se garantir que o produto final esteja dentro da especificação.

4.2.1 Análise do comportamento do caso base associado à incerteza

O valor médio usado na simulação do caso base para a pressão da corrente "bio úmido" foi de 3,3 kPa, adotou-se, portanto, um desvio padrão de 10% desse valor para gerar a distribuição normal, com a qual a corrente "bio úmido" foi perturbada na sua variável pressão.

A Figura 4.2 contém o histograma que representa os valores utilizados para a pressão na corrente "bio úmido", obtidos com base na perturbação daquela variável.

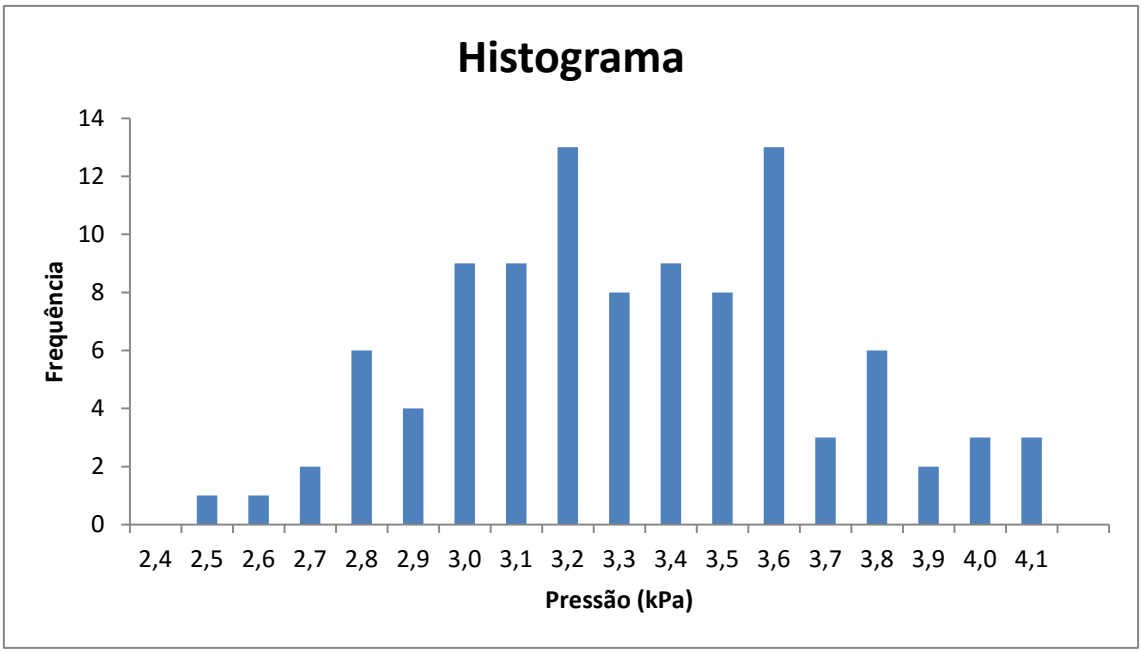

Figura 4.2 – Histograma dos valores de pressão da corrente "bio úmido", obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.2.1.

A partir das sucessivas perturbações na pressão da corrente "bio úmido", obteve-se também diferentes composições finais para o biodiesel refinado. A análise estocástica da perturbação de pressão nessa corrente de entrada do vaso de flash V-102, "bio úmido", mostrou que a principal variável atingida era a composição final de água. Dessa maneira, foram feitas 100 simulações para a avaliação dessa influência, da perturbação de pressão naquela corrente, no teor de água da corrente final. O resultado encontrado foi que cerca de 85% das simulações apresentavam resultados dentro das especificações quanto ao teor máximo de água permitido no biodiesel, 0,00025 (fração mássica). Portanto, a análise estocástica, de acordo com o histograma da Figura 4.3, determinou uma probabilidade de 15% das condições propostas não atenderem às especificações. Desta forma, de acordo com a incerteza admitida para o sistema de vácuo, a simulação estocástica mostra que a planta não possui um grau de confiabilidade adequado. Como consequência, torna-se necessário redefinir um novo valor de set-point para aumentar a margem de segurança adequada. Cabe ressaltar que foi considerado como níveis adequados de confiabilidade, probabilidades menores ou iguais a 10%.

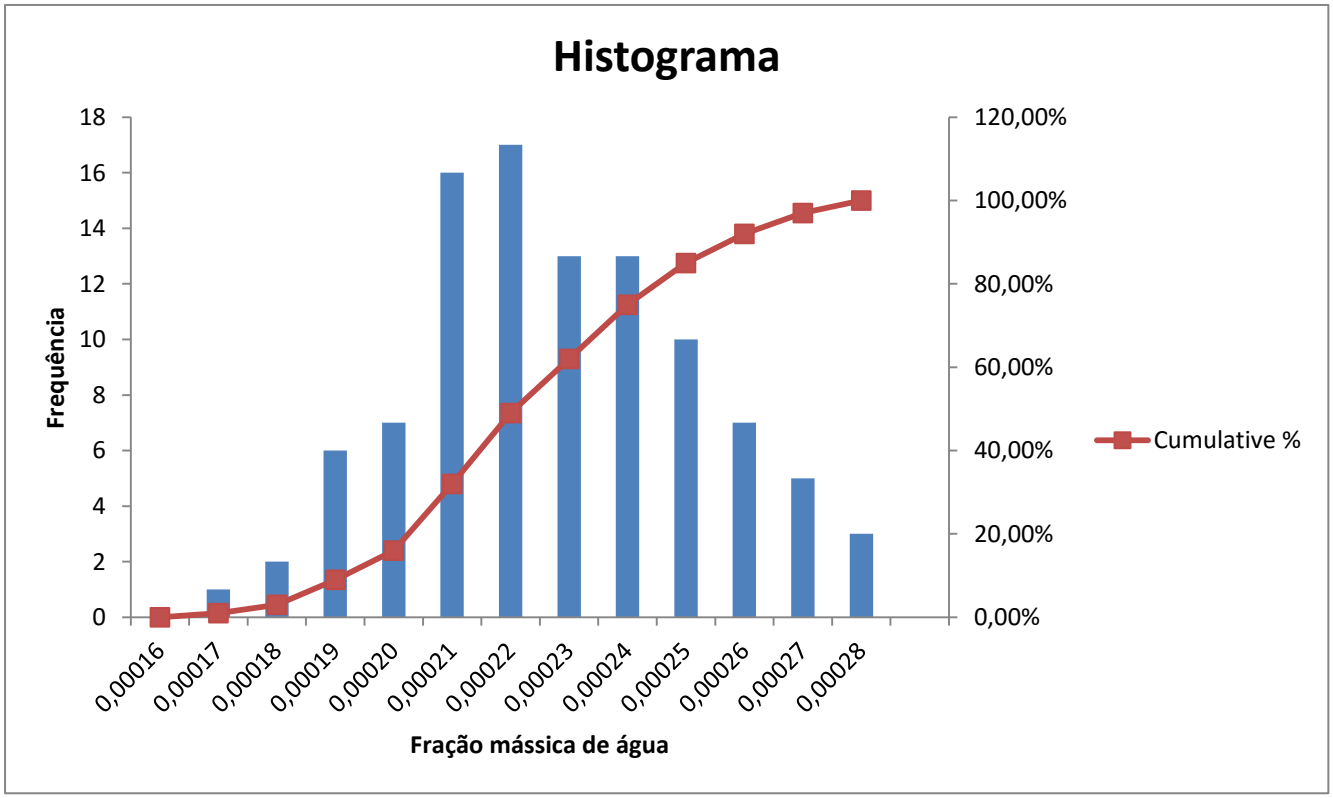

Figura 4.3 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de fração mássica de água na corrente de biodiesel refinado para o tópico 4.2.1.

4.2.2 Correção operacional do caso base

Visando corrigir o problema identificado, tentou-se diminuir o set-point da pressão com intuito de obter um intervalo de valores para a fração mássica de água, na corrente de biodiesel refinado, com uma faixa aceitável do ponto de vista probabilístico fora da especificação. Na prática, essa redução na pressão de operação da saída do sistema a vácuo significa que um teor maior de água conseguirá ser eliminado pelo vaso de flash V-102. Para tanto, o set-point da pressão na corrente "biodiesel úmido" foi reduzido de 3,3 kPa para 3,0 kPa. Mantido o desvio padrão anterior de 0,33 kPa, uma nova distribuição normal de valores foi gerada.

A Figura 4.4 contém o histograma que representa valores utilizados para a perturbação na pressão da corrente "biodiesel úmido".

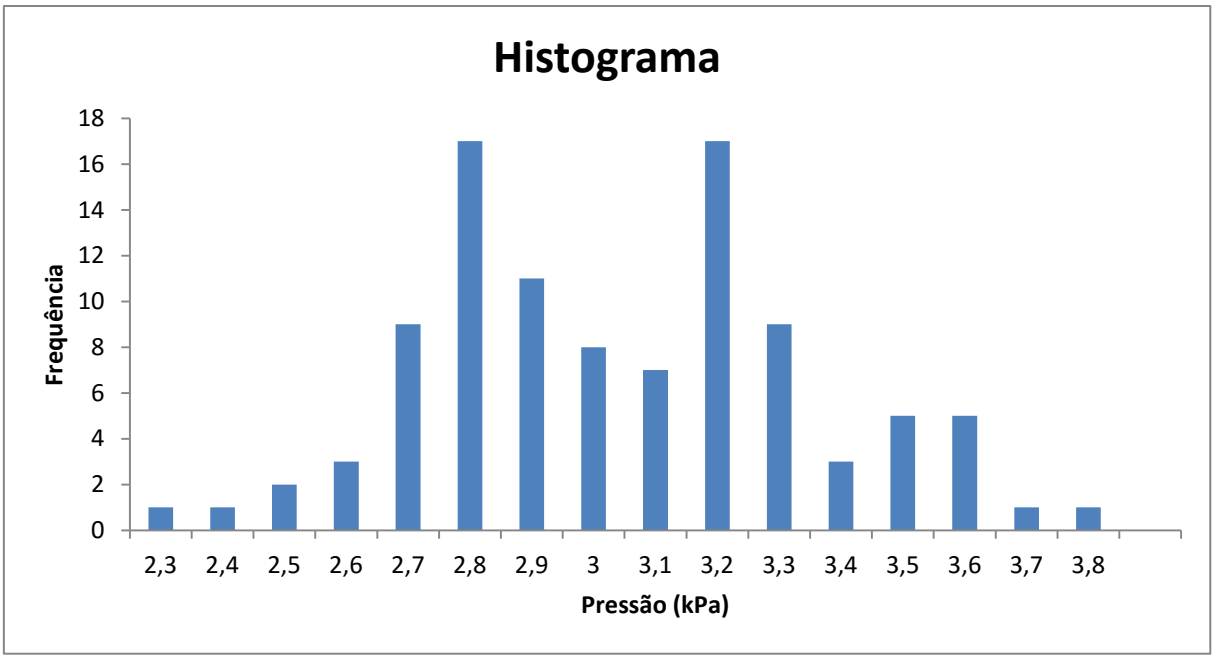

Figura 4.4 – Histograma dos valores de pressão da corrente "bio úmido", obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.2.2.

A análise estocástica da perturbação no set-point de pressão da corrente "biodiesel úmido", agora com o valor reduzido para 3,0 kPa, gerou um resultado em que cerca de 99% das simulações apresentaram resultados dentro das especificações quanto ao teor máximo de água permitido no biodiesel, 0,00025 (fração mássica). Portanto, de acordo

com o histograma da Figura 4.5, encontrou-se uma probabilidade de apenas 1% das condições propostas não atenderem às especificações. Neste contexto, é possível considerar que, de acordo com esta nova especificação de processo, a planta poderá operar de forma confiável mesmo frente às variações operacionais admitidas no sistema de vácuo.

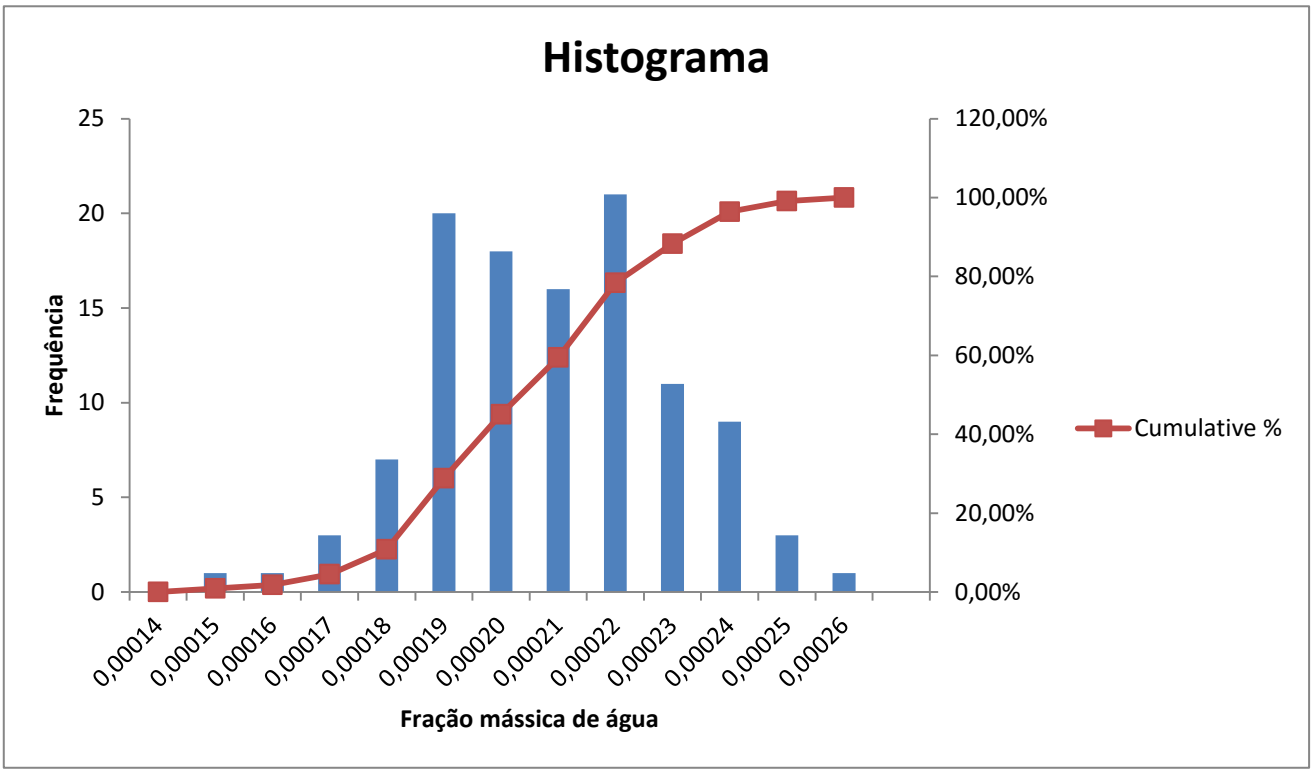

Figura 4.5 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de fração mássica de água na corrente de biodiesel refinado para o tópico 4.2.2.

4.3 Avaliação da influência de perturbações na razão metanol/óleo dos reagentes, alteração isolada na vazão de metanol

Esta seção apresenta o gerenciamento da incerteza associado à alimentação de metanol no reator.

4.3.1 Análise do comportamento do caso base associado à incerteza

O rendimento da etapa de reação é extremamente ligado à razão molar metanol/óleo, a qual deve ser 6:1, segundo Santos (2007). Portanto, oscilações no fluxo molar dos reagentes podem comprometer tal rendimento no reator. Com base nesse aspecto, a análise estocástica desse tópico tem o intuito de avaliar a influência de perturbações nessa proporção de metanol/óleo no rendimento da reação. Para tanto, foi escolhida a vazão de metanol como variável que seria perturbada. O trabalho de Aranda e Cruz (2007) assumiu um rendimento de 95% para a planta projetada, portanto tal valor foi adotado como especificação para a operação no reator.

Como as correntes de metanol de reciclo, 99,8% de concentração em base mássica de metanol, e água de reciclo, 99,4% de concentração em base mássica de água, possuíam alta pureza, considerou-se como simplificação na simulação estocástica que a corrente de metanol que alimenta o reator é pura. Tal consideração foi feita devido ao fato de que quando a vazão de metanol na entrada do reator é perturbada isso altera a especificação da coluna de destilação. Essa alteração é causada já que a taxa de destilado de metanol que a coluna está recuperando é atrelada a vazão de metanol que entra na respectiva coluna. Portanto, variações nessa vazão também pedem que as especificações da coluna sejam adaptadas. Porém, como a simulação do caso base foi mantida fixa em suas variáveis e parâmetros adotados, perturbando-se apenas as variáveis e parâmetros que estavam sendo analisados em cada caso específico, foi considerado para a análise estocástica um simulação com as correntes de reciclo abertas, ou seja, considerando que a corrente de metanol que alimenta o reator é pura. A mudança nessa consideração implica na não convergência da simulação do caso base quando a corrente de metanol começa a ser perturbada, já que, se a vazão de metanol não reagido que entra na coluna estiver diferente da taxa de destilado a qual ela está associada o resultado é não convergência desa coluna.

A vazão de óleo na simulação do caso base era de 1000 kg/h, ou 1,129 kmol/h, e a vazão de metanol, aproximadamente, 6,677 kmol/h, próximo à razão molar 6:1. Para realizar a perturbação na vazão de metanol foi feita uma distribuição normal com desvio padrão de 10% do set-point da variável escolhida, portanto 0,668 kmol/h.

A Figura 4.6 contém o histograma que representa os valores utilizados para a perturbação na vazão de metanol.

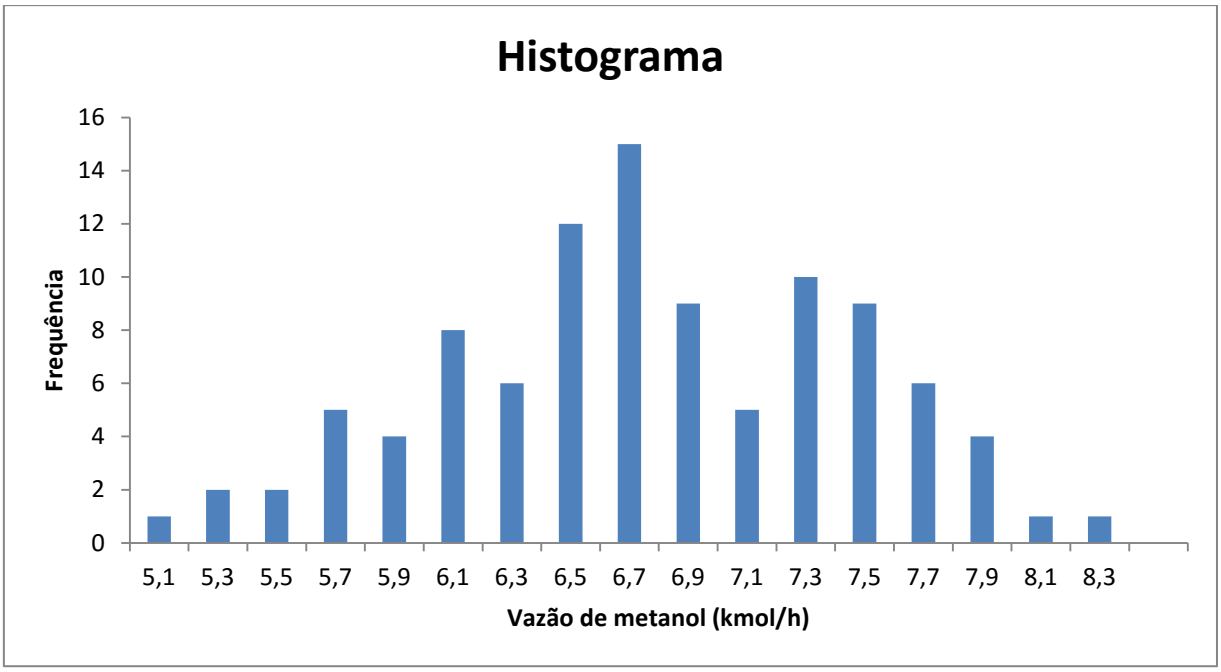

Figura 4.6 – Histograma com os valores da vazão de metanol, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.3.1.

Fazendo a análise estocástica, agora para a perturbação na vazão de metanol na entrada do reator, observou-se que cerca de 77% da faixa de vazão simulada apresentava resultados dentro das especificações quanto ao mínimo de rendimento considerado, 95%. Portanto, de acordo com o histograma da Figura 4.7, encontrou-se uma probabilidade de 23% das condições propostas não atenderem às especificações. Admitindo tal comportamento como não aceitável, torna-se necessário considerar a modificação do sistema de manutenção da vazão de metanol no reator

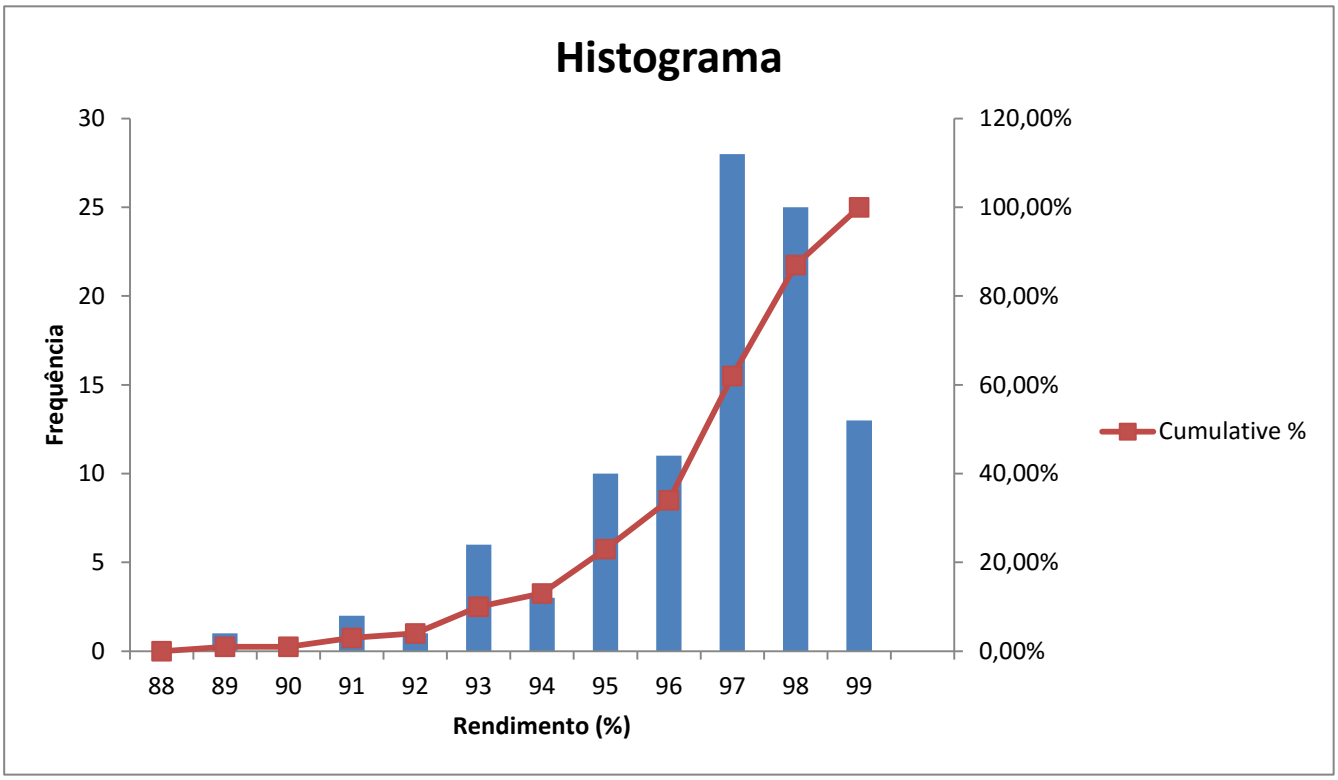

Figura 4.7 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de rendimento da reação para o tópico 4.3.1.

4.3.2 Correção operacional do caso base

Nessa tentativa, o objetivo é diminuir a probabilidade das condições não atenderem à especificação, porém mantendo fixo o set-point da vazão de metanol. Para tanto, reduziu-se o desvio padrão de 10% para 5% da vazão média, ou seja, aproximadamente 0,334 kmol/h.

Na Figura 4.8, é apresentado o histograma gerado com os valores obtidos pela distribuição nomal.

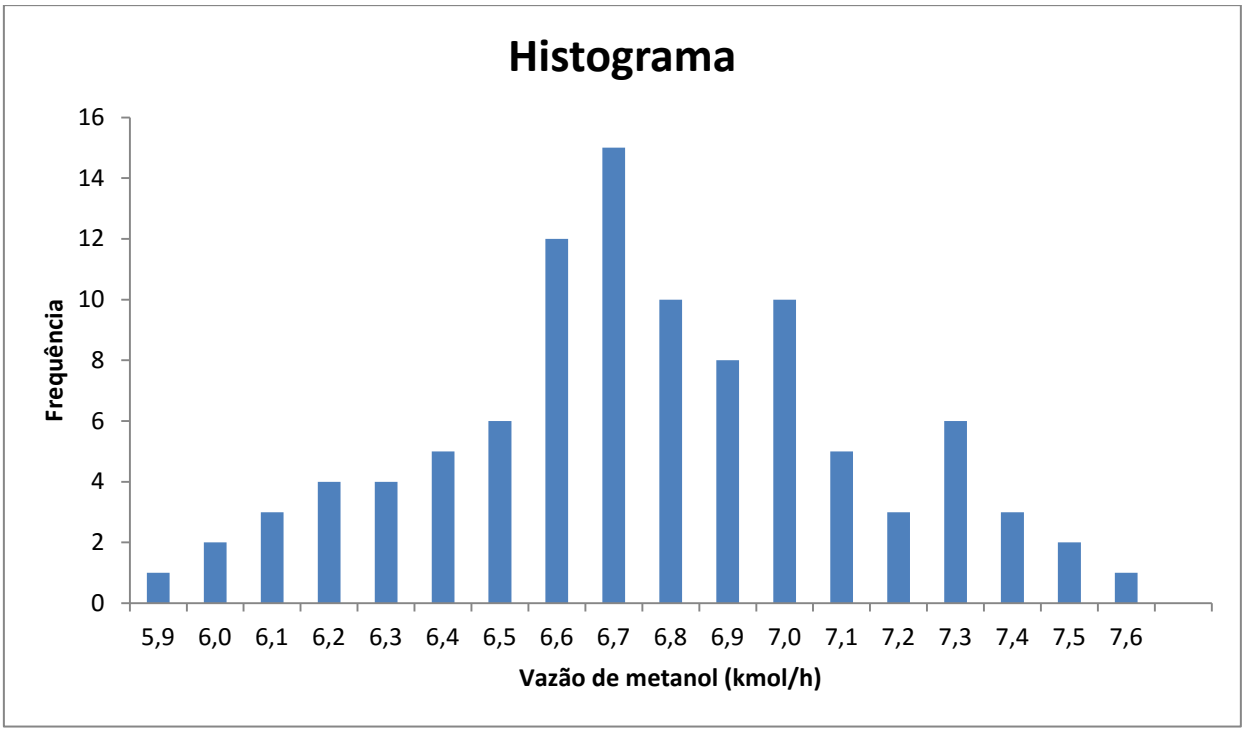

Figura 4.8 – Histograma com os valores da vazão de metanol, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.3.2.

Mais uma vez realizando a análise estocástica, agora para um intervalo menor de perturbação gerado pela redução do desvio padrão, pode-se observar que 94% da faixa de vazão simulada apresenta os resultados de rendimento da reação acima de 95%. Em outras palavras, a análise do histograma da Figura 4.9 permite concluir que a probabilidade de violar a especificação foi reduzida para 6%. Admitindo-se este valor como aceitável, pode-se concluir que um desvio padrão de até 5% na vazão de metanol na entrada do reator seria aceitável de acordo com o rendimento desejado.

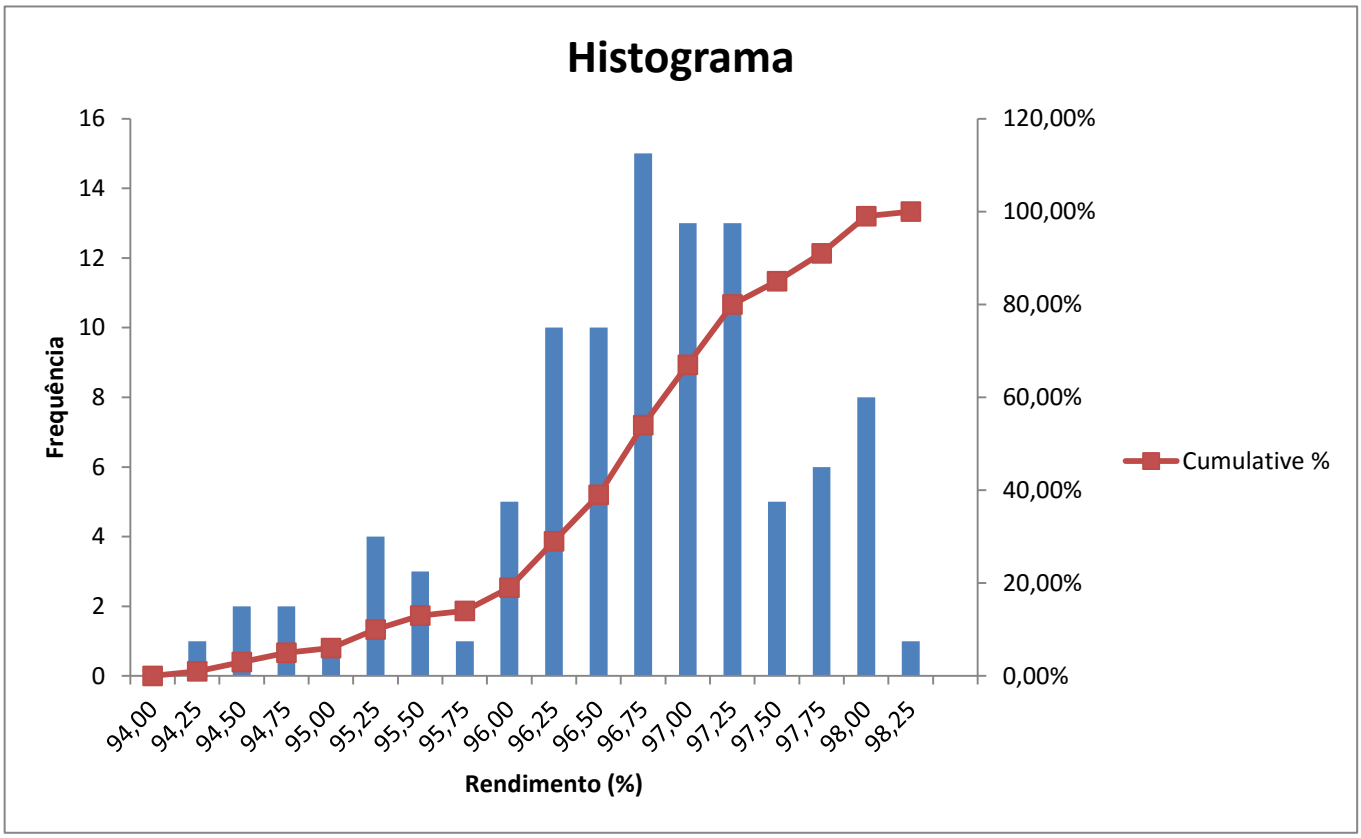

Figura 4.9 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de rendimento da reação para o tópico 4.3.2.

4.4 Avaliação da influência de perturbações na razão metanol/óleo dos reagentes, alteração simultânea nas vazões de metanol e óleo

Esta seção apresenta a análise da incerteza combinada de mais de uma variável.

4.4.1 Análise do comportamento do caso base associado à incerteza

Nesse caso o objetivo continua sendo perturbar a razão molar metanol/óleo, porém a distribuição normal para o sorteio das variáveis não se dará mais somente na vazão de metanol, mas juntamente com a perturbação da vazão de óleo de soja. Tomando como princípio, assim como no tópico 4.3.1, desvio padrão de 10% do set-point de cada uma das variáveis usadas nessa análise, temos para a perturbação na vazão da corrente de metanol, que na simulação do caso base era de 6,677 kmol/h, um desvio padrão de 0,668 kmol/h e para a perturbação na vazão da corrente de óleo, que na simulação do caso base era de 1,129 kmol/h, um desvio padrão de 0,113 kmol/h. Dessa maneira,

realizou-se a distribuição normal para ambas as variáveis, tomando-se par a par sorteado e introduzindo-os na simulação para se obter o rendimento da reação. As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam os histogramas com os valores utilizados para as perturbações nas vazões de metanol e de óleo, respectivamente.

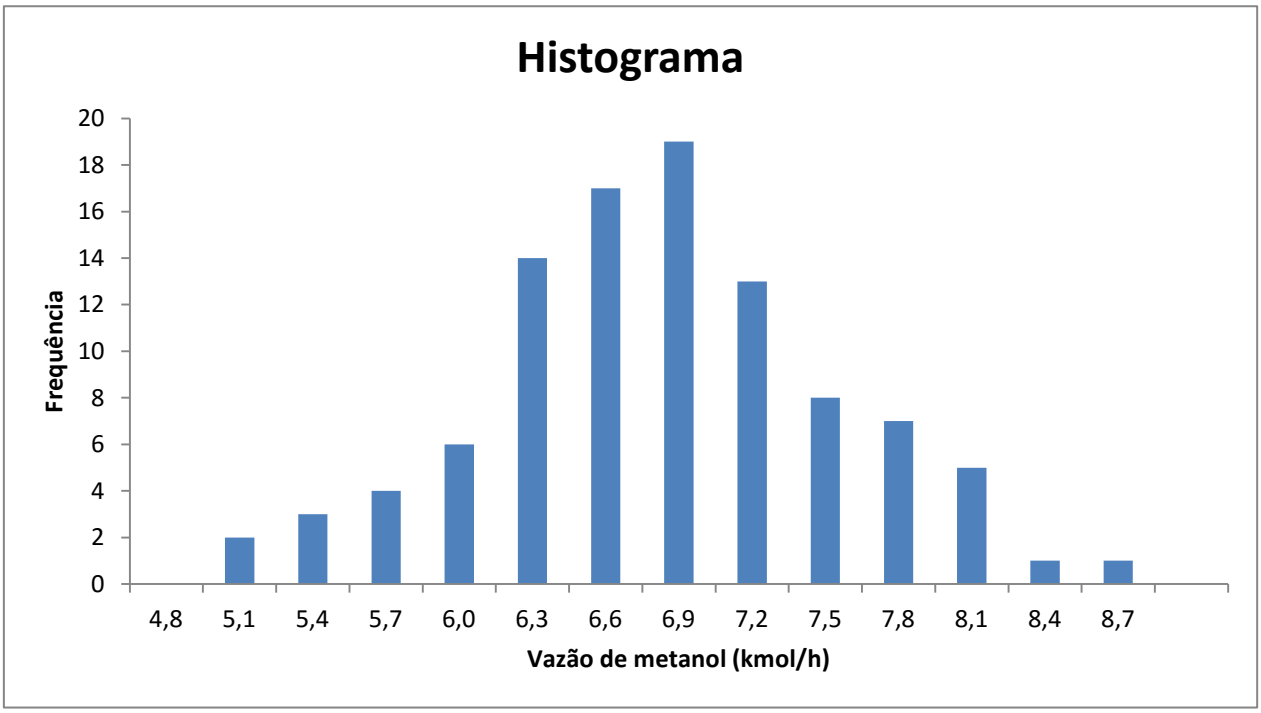

Figura 4.10 – Histograma com os valores da vazão de metanol, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.4.1.

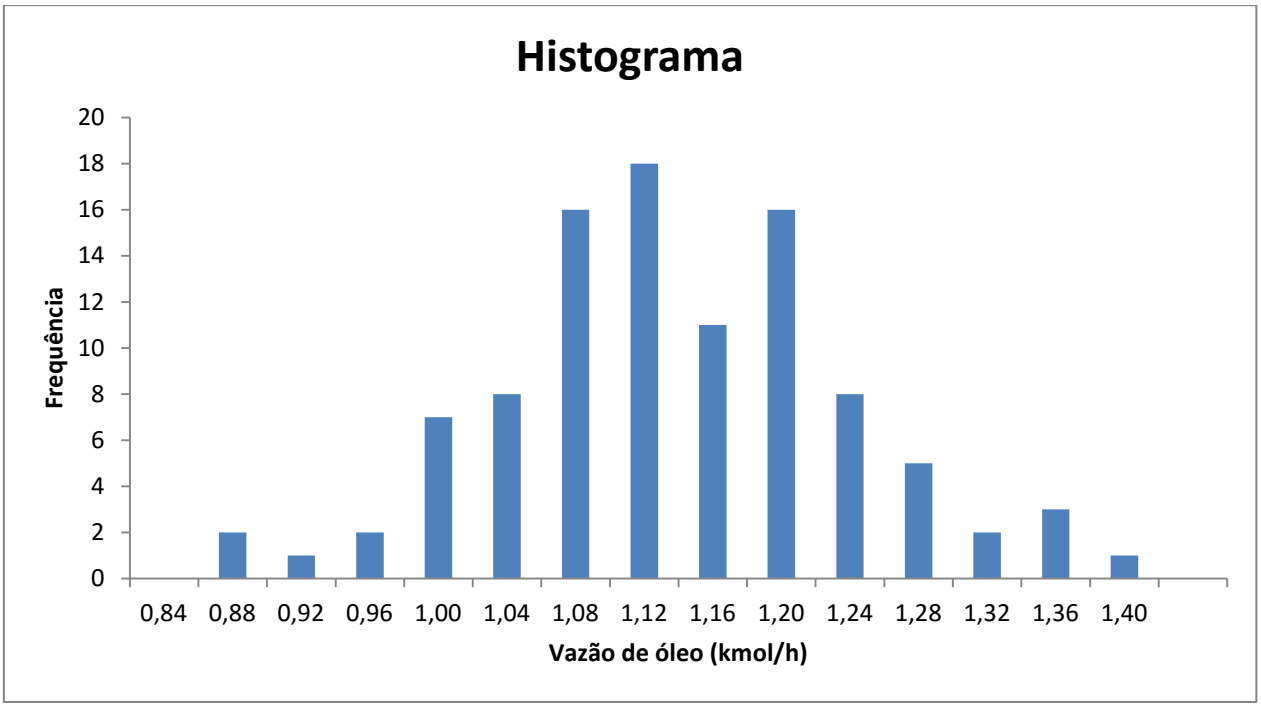

Figura 4.11 – Histograma com os valores da vazão de óleo, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.4.1.

A análise estocástica das perturbações simultâneas nas vazões de óleo e metanol mostrou que 78% das simulações apresentaram rendimento da reação acima de 95%, havendo portanto 22% de probabilidade da faixa de valores usada para os reagentes não atenderem às especificações quanto ao rendimento no reator. Na Figura 4.12, pode-se visualizar esse resultado através do histograma. Neste caso, verifica-se o mesmo problema de baixo rendimento em um número considerável de simulações, demandando uma intervenção no sistema.

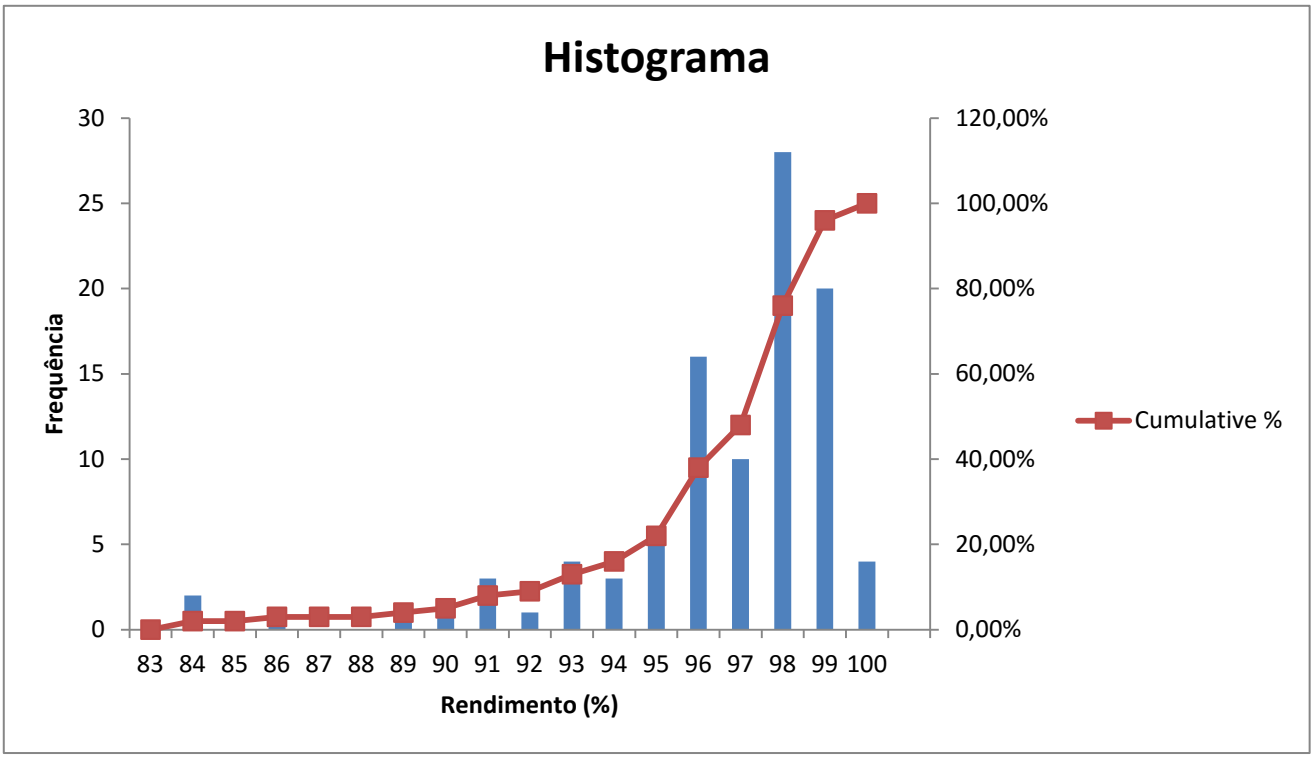

Figura 4.12 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de rendimento da reação para o tópico 4.4.1.

4.4.2 Correção operacional do caso base

Agora nesta etapa, assim como no tópico 4.4.1, a intenção é: através da redução do desvio padrão encurtar a faixa de perturbação das variáveis analisadas. Mais uma vez reduziu-se o desvio padrão para 5% do set-point das vazões, ou seja, 0,334 kmol/h para a distribuição normal da vazão de metanol e 0,057 kmol/h para a distribuição normal da vazão de óleo. A seguir, são apresentadas nas Figuras 4.13 e 4.14, os histogramas com os valores utilizados para as perturbações nas vazões de metanol e de óleo, respectivamente, após as mudanças nos desvios padrões.

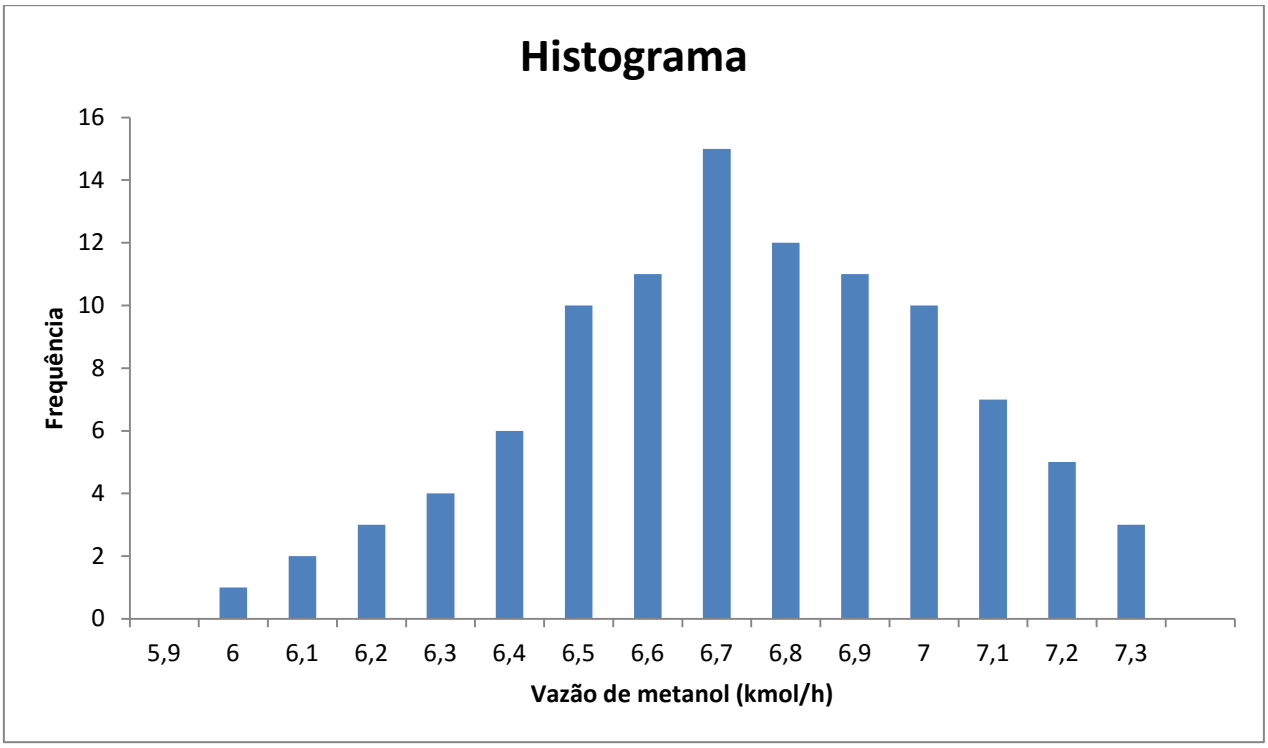

Figura 4.13 – Histograma com os valores da vazão de metanol, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.4.2.

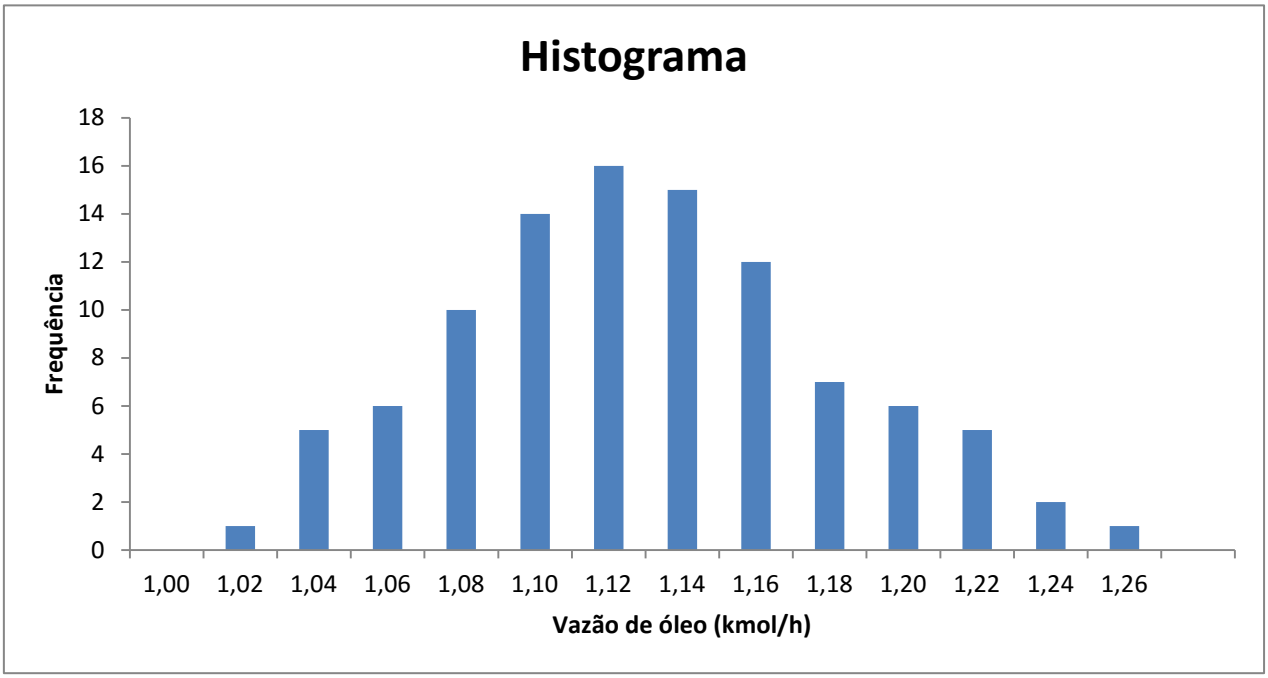

Figura 4.14 – Histograma com os valores da vazão de óleo, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.4.2.

Mais uma vez realizando a análise estocástica, agora com desvio padrão menor para as distribuições, pode-se observar que as perturbações simultâneas nas vazões de óleo e metanol mostraram que 90% das simulações apresentaram rendimento da reação acima de 95%, havendo então apenas 10% de probabilidade das condições propostas não atenderem às especificações quanto ao rendimento da reação. Abaixo, na Figura 4.15, o histograma com o resultado apresentado.

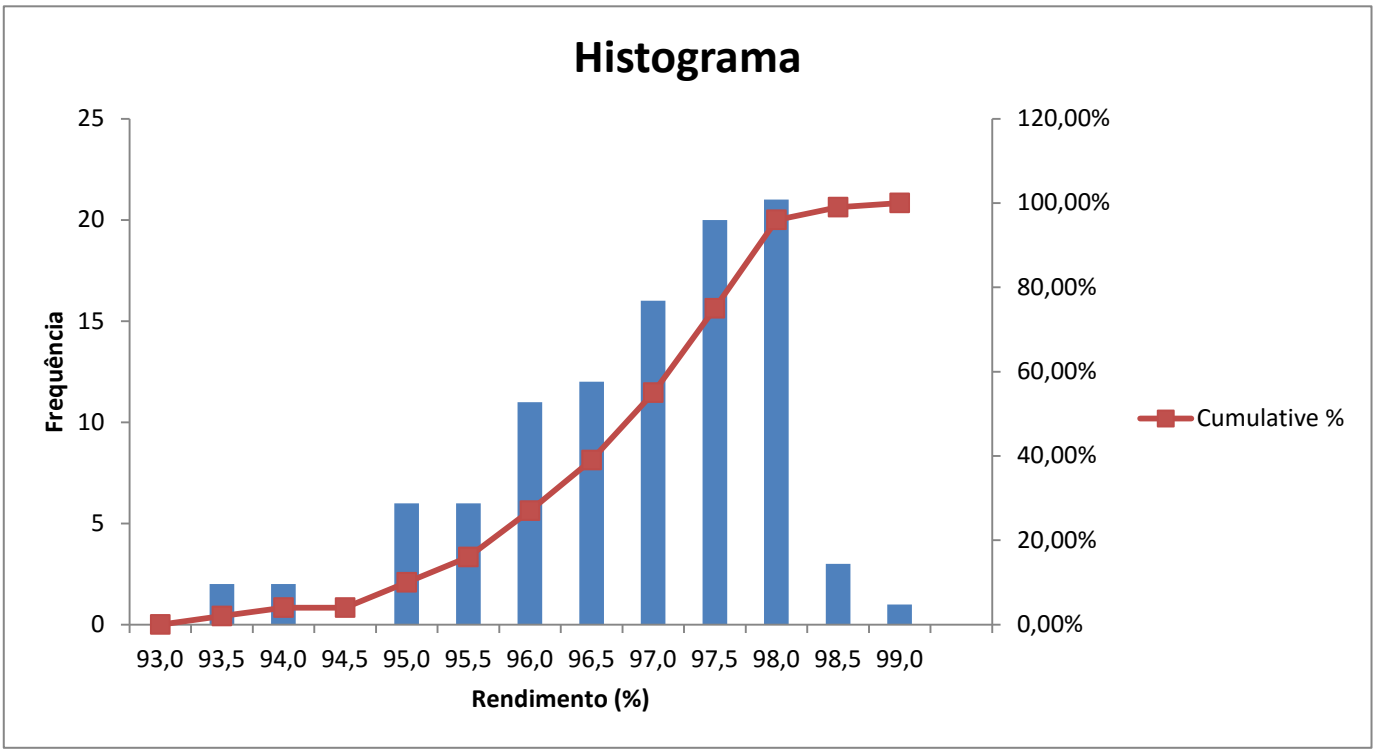

Figura 4.15 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de rendimento da reação para o tópico 4.4.2.

4.5 Avaliação da influência de perturbações nos parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC

O objetivo desta seção é explorar a utilização da ferramenta simulação estocástica não só do ponto de vista de uma variável operacional, mas considerando eventuais incertezas no modelo termodinâmico.

4.5.1 Análise do comportamento do caso base associado à incerteza

Nessa parte do estudo a análise foi focada em perturbações nos parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC, os quais foram introduzidos no simulador antes da construção da simulação do caso base. Após a análise de perturbações em todos os parâmetros, foi observado que o único que alterava a composição final do biodiesel, de maneira a deixá-lo fora das especificações, era o parâmetro de interação entre água e metanol. Portanto, o parâmetro de interação binária $a_{água/metanol}$ = -1536 cal/mol foi tomado como set-point para a distribuição normal e como desvio padrão 10% desse valor, ou seja, -153,6 cal/mol. A variável mais influenciada pelas alterações nesse parâmetro binário foi o teor de água na composição final do biodiesel, portanto os resultados foram mensurados com base nas especificações para o limite de água no biocombustível, 250 ppm ou 0,00025 em termos de fração mássica. A incerteza associada a este parâmetro foi arbitrada do ponto de vista de uma análise exploratória. Na prática, esta avaliação deveria ser precedida por um estudo estatístico confrontando as predições do modelo com dados experimentais.

Assim como nos tópicos 4.3 e 4.4, por simplificação, as correntes de reciclo foram consideradas puras.

A Figura 4.16 contém o histograma com o intervalo de valores utilizados para a perturbação no parâmetro binário $a_{água/metanol}$.

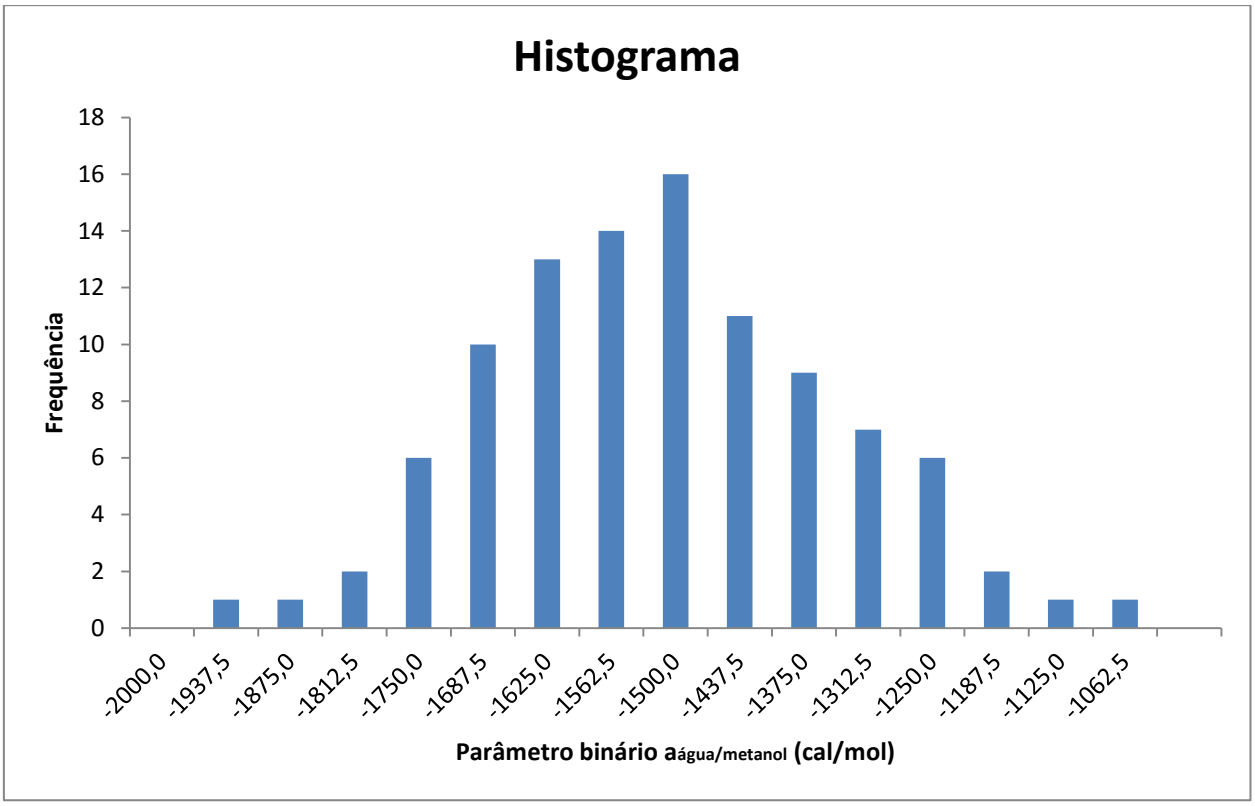

Figura 4.16 – Histograma com os valores para o parâmetro binário $a_{água/metanol}$, obtidos pela distribuição normal para o tópico 4.5.1.

Procedendo-se com a análise estocástica para essa perturbação no parâmetro binário de interação, entre água e metanol, do modelo UNIQUAC pode-se observar que 66% das simulações apresentaram o teor de água, na composição final do biodiesel, abaixo dos 250 ppm da especificação, havendo então 34% de probabilidade das condições propostas não atenderem às especificações. Na Figura 4.17, abaixo, encontra-se o histograma com os resultados. Estes resultados indicam que tal grau de incerteza no modelo termodinâmico invalida o uso dos resultados da simulação para um projeto. A solução seria buscar outro modelo termodinâmico capaz de garantir resultados mais acurados em suas predições.

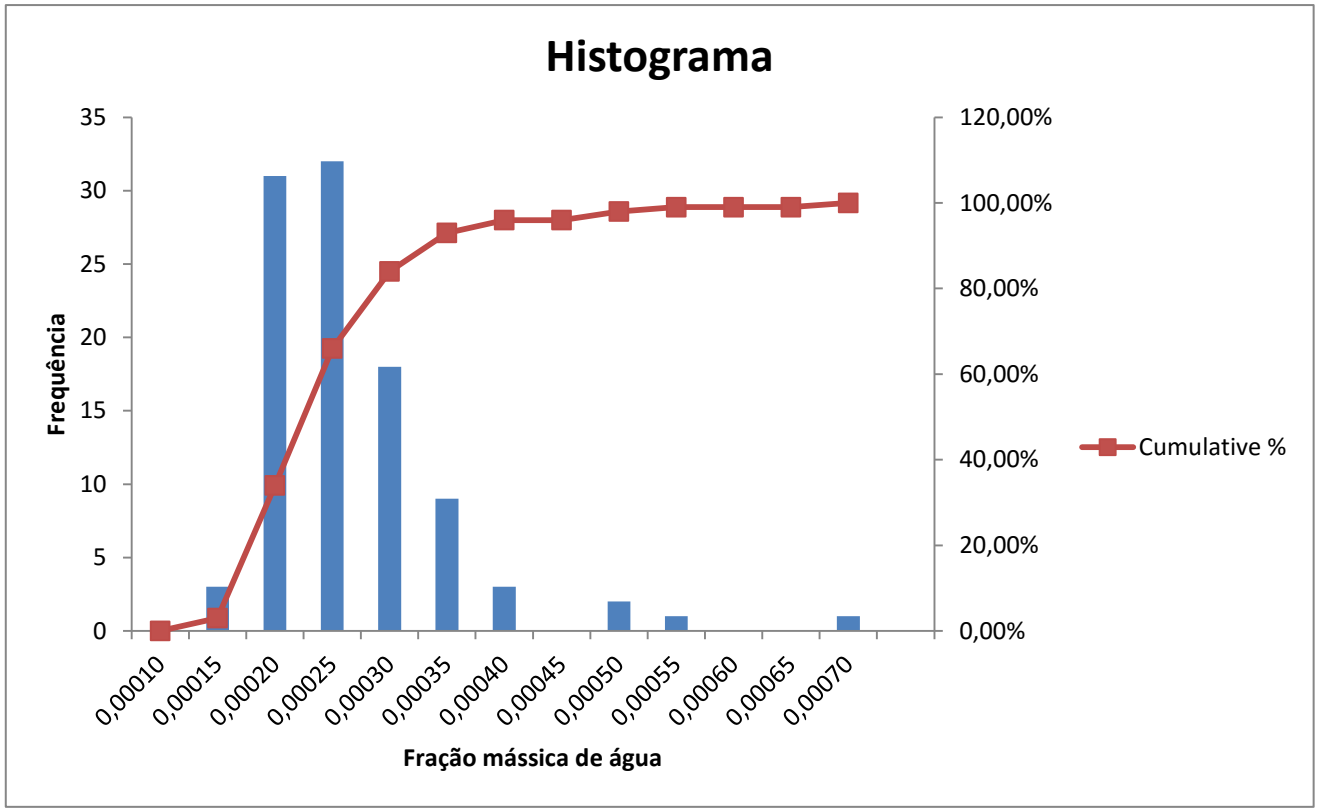

Figura 4.17 – Histograma com a curva de probabilidade cumulativa dos valores de fração mássica de água na corrente de biodiesel refinado para o tópico 4.5.1.

5 CONCLUSÕES

É temerário em um projeto, a construção de um modelo matemático para a realização de uma simulação computacional sem levar em consideração as incertezas nos parâmetros. Diante deste cenário, a proposta deste trabalho é baseada na apresentação de vários estudos de caso associados ao gerenciamento da incerteza, utilizando ferramentas de simulação estocástica, na análise de uma planta de produção de biodiesel.

Nesta avaliação, foram consideradas as variáveis que ao serem perturbadas, mais poderiam alterar os resultados operacionais. Na etapa de purificação do biodiesel, o sistema de vácuo possui influência considerável na composição final do produto. Dependendo do valor da pressão o teor de água no produto final era afetado, obedecendo ou não o limite máximo permitido pela ANP. Na análise estocástica da pressão nessa etapa de purificação do biodiesel, encontrou-se em um primeiro momento uma probabilidade de 15% das condições propostas não atenderem às especificações, concluindo-se portanto ser este um número bastante elevado. Como alternativa para melhorar esse resultado, resolveu-se diminuir o valor da pressão que estava sendo usada no set-point, de 3,3 kPa para 3,0 kPa, mantendo o mesmo desvio padrão usado anteriormente. Já que, sob uma pressão menor, e mantendo-se constantes as temperaturas de operação nos vasos flash V-102 e V-103, a água seria evaporada com mais eficiência. Como resultado, houve uma queda para cerca 1% de probabilidade das condições não atenderem à especificação quanto ao teor máximo de água no biodiesel.

Quanto à etapa de produção do biodiesel, um dos fatores de maior influência no rendimento da reação é a razão metanol/óleo dos reagentes. Nesse tópico de estudo, foram realizadas perturbações na razão molar dos reagentes, a qual pela literatura deveria ser 6:1. Num primeiro momento, foi perturbada, isoladamente, a vazão de metanol. Na simulação estocástica correspondente, o set-point adotado para a vazão de metanol foi 6,677 kmol/h, com um desvio padrão de 10% desse valor, ou, 0,688 kmol/h. Como resutado, encontrou-se probabilidade de 23% das condições propostas apresentarem resultados fora da especificação adotada para o rendimento da reação. Posteriormente, visando-se diminuir esse risco de insucesso, decidiu-se encurtar a faixa de distribuição normal que estava sendo utilizada na simulação. Portanto, o set-point foi mantido, mas agora o desvio padrão foi reduzido a 0,344 kmol/h, e como resultado

obteve-se uma probabilidade de 6% das condições violarem a especificação quanto ao rendimento.

Dando continuidade à análise da influência de alterações na razão metanol/óleo, também foram realizadas perturbações simultâneas nas vazões de óleo e metanol. Através do sorteio conjunto para as duas variáveis, pela distribuição normal, os valores obtidos para a vazão de óleo, set-point 1,129 kmol/h, com desvio padrão de 0,113 kmol/h e para a vazão de metanol, set-point 6,677 kmol/h, com desvio padrão de 0,668 kmol/h foram introduzidos no simulador, obtendo como resposta dessa análise estocástica 22% de probabilidade das condições simuladas não atenderem à especificação do rendimento. Mais uma vez reduzindo-se então as faixas de vazões utilizadas nas simulações, através da redução dos desvios padrões das variáveis estudadas, a saber, para 5% dos respectivos set-points, conseguiu-se produzir um novo resultado, com apenas 10% de probabilidade das novas condições fugirem à especificação.

Por último, tentou-se fazer alterações nos coeficientes binários que estavam sendo usados pelo modelo UNIQUAC, e avaliar a influência de tais perturbações dentro do modelo termodinâmico adotado. De todos os parâmetros binários, do modelo UNIQUAC, analisados, aquele que mostrou influência mais significativa nos resultados do processo foi o parâmetro de interação entre água e metanol. As perturbações em $a_{água/metanol}$ mostraram serem capazes de alterar a composição final do biodiesel, de modo a deixar o teor de água presente, no biocombustível, acima de seu limite máximo. Na análise estocástica realizada, tomou-se como set-point o valor utilizado para $a_{água/metanol}$ pelo caso base, -1536,0 cal/mol, e desvio padrão de 10% desse valor, -153,6 cal/mol. Os resultados mostraram que 34% da faixa usada para o parâmetro binário, perturbado na simulação estocástica, apresentou resultados de teor de água na corrente de biodiesel refinado acima do permitido.

Haja vista os fatos supracitados, pode-se afirmar que um dos benefícios da simulação probabilística frente a determinística foi comprovado neste trabalho, o qual é, justamente, conhecer o valor de probabilidade de uma determinada resposta e, portanto, se aquele resultado é pouco confiável ou não, sendo possível determinar de forma mais abalizado as margens de segurança que devem ser introduzidas em um projeto.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No trabalho houve alguns problemas quanto a implementação da rotina no Excel VBA, responsável por exportar os inputs dados às variáveis que estavam sendo perturbadas e importar os dados de saída que estavam sendo coletados, fazendo-se para cada simulação estocástica apenas 100 rodadas de simulações. Para que as respostas ficassem melhores distribuídas nos histogramas e portanto gerassem curvas de distribuição cumulativa com resultados mais confiáveis em termos estatísticos, pelo menos mil simulações para cada análise estocástica deveriam ter sido executadas.

Um outro ponto que merece ser levado em conta, foi a aproximação da composição do óleo de soja, que neste trabalho foi considerado como sendo formado apenas pela Trioleína, e portanto o biodiesel foi aproximado em sua composição para um único éster, o Oleato de Metila. Para que a simulação se tornasse mais próxima da realidade possível, poderiam ter sido considerados pelo menos mais três triglicerídeos na composição do óleo de soja: a Triestearina, a Trimiristina e a Trilinoleína, e portanto mais três ésteres na composição do biodiesel: o Estearato de Metila, o Miristato de Metila e o Linoleato de Metila.

Incluir um estudo envolvendo eletrólitos, já que assim seria levado em consideração a possibilidade da ocorrência de saponificação (reação, paralela ao processo, entre o triglicerídeo e um catalisador básico).

Há de se observar também que os dados de desvio padrão implementados nas distribuições normais feitas para cada simulação estocástica foram arbitrários, e, portanto, teriam sido mais realistas se tivesse sido feita uma prévia análise de erros de controle em sistemas de vácuo, bem como de medidores de vazão. Dessa maneira poder-se-ia conhecer com mais eficácia os respectivos erros associados ao processo e assim obter desvios padrões mais condizentes com a realidade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R., LIMA D. G., HAMÚ, E. H. ***Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols.*** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 209*. 2004.

ABUBAKAR, U., SRIRAMULA, S., RENTON, N. C. ***Stochastic Techno-Economic Considerations in Biodiesel Production*.** Sustainable Energy Technologies and Assessments, v. 9, p. 1–11, 2015.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=40426. Acessado em Fevereiro de 2016.

APROBIO – Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil. Disponível em: http://aprobio.com.br/2014/01/17/materias-primas-para-o-biodiesel/. Acessado em Julho de 2015.

ARANDA, D. A. G., CRUZ, Y. R. **Projeto de Implantação de Uma Usina para Produção de Biodiesel pela Rota Metílica .** Relatório técnico para a empresa Indústria Urso Branco, 2007.

ARVELOS, S., RADE, L. L., WATANABE, E. O., HORI, C. E., ROMANIELO, L. L. ***Evaluation of Different Contribution Methods Over the Performance of Peng-Robinson and CPA Equation of State in the Correlation of VLE of Triglycerides, Fatty Esters and Glycerol + CO_2 and Alcohol*.** Fluid Phase Equilibria, v. 362, p. 136–146, 2014.

ASPENTECH TECHNOLOGY, INC., 2005a, *Aspen Hysys* – ***Customization Guide***, 2004.2 edition, Cambridge.

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

BHUTANI, N., TARAFDER, A., RANGAIAH, G. e AJAY, K. ***A Multi-Platform, Multi-Language Environment for Process Modelling, Simulation and Optimization*.** International Journal of Computer Applications in Technology, vol. 30, Number 3, pp. 197-214, 2007.

BILICH, F., SILVA, R. **Análise da Produção de Biodiesel Utilizando Multicritério.** 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006.

BIODIESELBR. Disponível em http://www.biodieselbr.com. Acessado em Abril de 2015.

CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal. Disponível em: http://www3.caesb.df.gov.br/agencia/Informativos/tarifasPrecos.asp. Acessado em Janeiro de 2016.

CAMARGO, D. Q., BODMANN, B. E. J., VILHENA, M. T., LEITE, S. Q. B., ALVIM, A. C. M. ***A Stochastic Model for Neutrons Simulation Considering the Spectrum and Nuclear Properties with Continuous Dependence of Energy*.** Progress in Nuclear Energy, v. 69, p. 59 – 63, 2013.

CAVALCANTE, R. M. **Predição da Densidade de Biodiesel Proveniente de Diversas Matérias-Primas.** EQ, UFRJ, p. 35, 2010.

CHENG, L., CHENG, Y., YEN, S., CHEN, J. ***Application of UNIQUAC and SVM to Ultrafiltration for Modeling Ternary Mixtures of Oil, FAME and Methanol*.** Chemical Engineering Science, v. 64, p. 5093 – 5103, 2009.

CHRISTOFF, P. **Óleo Residual de Fritura da Associação Vira Combustível (Biodiesel).** UNIFAE, Paraná, 2006.

COSTA, A.L.H., MEDEIROS, J.L., PESSOA, F.L.P. ***Steady-State Modeling and Simulation of Pipeline Networks for Compressible Fluids***, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 15, No. 4, p. 344, 1998.

COSTA, B. X. **Ambiente de Simulação Híbrido Integrando *Hysys* e Rede Industrial *Foundation Fieldbus* aplicado ao Controle de uma Coluna de Destilação.** UFRN. Natal, Brasil. 2011.

DIWEKAR, U.M., RUBIN, E.S. ***Stochastic Modeling of Chemical Processes***, Computers and Chemical Engineering, 15, No. 2, p. 105, 1991.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica**. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

FERRARI, A. R., OLIVEIRA, V. S., SEABIO, A. **Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia**. Química Nova, v. 28, nº 1, p. 19-23, 2005.

FERREIRA, O., BRIGNOLE, E. A., MACEDO, E. A. ***Modelling of Phase Equilibria for Associating Mixtures Using an Equation of State.*** J. Chem. Thermodynamics, v. 36, p. 1105–1117, 2004.

GONÇALVES, C.B. **Equilíbrio de Fases de Sistemas Compostos por Óleos Vegetais, Ácidos Graxos e Etanol Hidratado**. FEA/UNICAMP. Campinas, Brasil. 2004.

HEGEL, P., ANDREATTA, A., PEREDA, S., BOTTINI, S., BRIGNOLE, E. A. ***High Pressure Phase Equilibria of Supercritical Alcohols with Triglycerides, Fatty Esters and Cosolvents.*** Fluid Phase Equilibria, v. 266, p. 31–37, 2008.

HO, Q. T., ROGGE, S., VERBOVEN, P., VERLINDEN, B. E., NICOLAÏ, B. M. ***Stochastic Modeling for Virtual Engineering of Controlled Atmosphere Storage of Fruit.*** Journal of Food Engineering, v. 176, p. 77–87, 2016.

HONEYWELL. ***UniSim Design Tutorial.*** Department of Chemical Engineering, Queen's University, 2008.

HUBER, M. L., LEMMON, E. W., KAZAKOV, A., OTT, L. S., BRUNO, T. J. ***Model for the Thermodynamic Properties of a Biodiesel Fuel.*** Energy & Fuels, v. 23, p. 3790–3797, 2009.

HYPROTECH (2002b), ***Get Started HYSYS***, Hyprotech Ltd., Calgary, Canada. 2002.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/. Acessado em Outubro de 2015.

KISS, A. A., IGNAT, R. M. ***Enhanced Methanol Recovery and Glycerol Separation in Biodiesel Production – DWC Makes It Happen*.** Applied Energy, v. 99, p. 146–153, 2012.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J. ***The Biodiesel Handbook*.** AOCS Press, Illinois, 2005.

LEE, C., LO, Y., LIN, H. ***Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures Containing Water, Methanol, Fatty Acid Methyl Esters and Glycerol*.** Fluid Phase Equilibria, v. 299, p. 180-190, 2010.

LIM, C. S., MANAN, Z. A., SARMIDI, M. R. ***Simulation Modeling of the Phase Behavior of Palm Oil-Supercritical Carbon Dioxide*.** Journal of American Oil Chemistry´s Society, v. 80, n° 11, p. 1147-1156, 2003.

LIPTÁK, B. G. ***Process Control: Instrument Engineers' Handbook*.** Butterworth-Heinemann Ltd, Third Edition, Oxford, 1995.

LÜDERS, R., VENDRAMIN, E. J., LENZI, M. K. **Modelagem e Simulação da Produção de Biodiesel Usando Diferentes Óleos Vegetais.** 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2009.

MACHADO, Y. L., ALBUQUERQUE, M. C. G., FIRMIANO, L. R., PARENTE JR, E. J. S., TORRES, A. E. B., AZEVEDO, D. C. S., CAVALCANTE JR, C .L. ***Blends* de Biodiesel Usando Diferentes Fontes de Biomassa.** 1º Congresso Brasileiro de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnico Científicos, v. 2, p. 268-271, 2006.

MELAAEN, I.S., OWREN, G. ***How Do the Inaccuracies of Enthalpy and Vapour-Liquid Equilibrium Calculations Influence Baseload LNG Plant Design?*** Computers and Chemical Engineering, 20, No. 1, p. 1, 1996.

MIZUTANI, F. T., COSTA, A. L. H., PESSOA, F. L. P. ***Stochastic Simulation of Supercritical Fluid Extraction Processes*.** Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ); Braz. J. Chem. Eng. vol.17, n.3, São Paulo, 2000.

OLIVEIRA, M. B., LLOVELL, F., CRUZ, M., VEGA, L. F., COUTINHO, J. A. P. ***Phase Equilibria Description of Biodiesels with Water and Alcohols for the Optimal Design of the Production and Purification Process*.** Fuel, v. 129, p. 116–128, 2014.

OLIVEIRA, M. B., TELES, A. R. R., QUEIMADA, A. J., COUTINHO, J. A. P. ***Phase Equilibria of Glycerol Containing Systems and Their Description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State*.** Fluid Phase Equilibria, v. 280, p. 22–29, 2009.

OLIVEIRA, M. B., VARANDA, F. R., MARRUCHO, I. M., QUEIMADA, A. J., COUTINHO, J. A. P. ***Prediction of Water Solubility in Biodiesel with the CPA Equation of State.*** Ind. Eng. Chem. Res., v. 47 p. 4278–4285, 2008.

PARENTE, E. J. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.** Tecbio. Fortaleza, 2003.

PENA, M. V., AZEVEDO, F. F. M., ARAÚJO, M. E. **Cálculo do Equilíbrio de Fases de Constituintes da Transesterificação Enzimática de Óleos Vegetais em Dióxido de Carbono Pressurizado.** 1º Congresso Brasileiro de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnico Científicos, v. 2, p. 235-240, 2006.

PRAMADA, S. K., MOHAN, S. ***Stochastic Simulation of Seawater Intrusion into Freshwater Aquifers*.** Aquatic Procedia, v. 4, p. 87–94, 2015.

RAFAEL, J. M. B. F. **Aplicação de Ferramentas de Simulação de Processos.** Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Área Departamental de Engenharia Química. Lisboa, 2011.

RAMIS, M. E. S. **Reconciliação de Dados Aplicada ao Tratamento de Gás Combustível em Unidades Marítimas de Produção de Petróleo.** UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro, 2009.

RINCÓN, L. E., JARAMILLO, J. J., CARDONA, C. A. ***Comparison of Feedstocks and Technologies for Biodiesel Production: An Environmental and Techno-Economic Evaluation*.** Renewable Energy, v. 69, p. 479–487, 2014.

ROCHA, L. B. **Projeto de Unidade de Fracionamento Atmosférico de Petróleo Utilizando Hysys.** Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia. Fortaleza, 2009.

RODRIGUES, K. F., FRAGA, A. C., CASTRO, P. N., MACIEL, A. J. S., LOPES, O. C. **Potencialidade da Gordura de Frango como Matéria.** II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, v. I, p. 847-851. Varginha, 2005.

ROSTAMI, M., RAEISSI, S., MAHMOUDI, M., NOWROOZI, M. ***Liquid–Liquid Phase Equilibria of Systems of Palm and Soya biodiesels: Experimental and Modeling*.** Ind Eng Chem Res, v. 51, p. 8302–8307, 2012.

ROSTAMI, M., RAEISSI, S., RANJBARAN, M., MAHMOUDI, M., NOWROOZI, M. ***Experimental Investigation and Modeling of Liquid–Liquid Equilibria in Two Systems of Concern in Biodiesel Production*.** Fluid Phase Equilibria, v. 353, p. 31–37, 2013.

SANTOS, R. T. P. **Planejamento Experimental Aplicado a Reações de Catálise Homogênea Básica para Produção de Biodiesel.** Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil. 2007.

SEBRAE. **Cartilha do Biodiesel**. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/Documentos.html. Acessado em Setembro de 2015.

SHIMOYAMA, Y., ABETA, T., ZHAO, L., IWAI, Y. ***Measurement and Calculation of Vapor–Liquid Equilibria for Methanol + Glycerol and Ethanol + Glycerol Systems at 493–573K.*** Fluid Phase Equilibria, v. 284, p. 64–69, 2009.

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

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** LTC, v. 7, p. 252–274, 2007.

TRINDADE, T., SILVA, J. M., PALMEIRA, V., ANASTÁCIO, P. **Introdução à Simulação de Processos (Módulo 1).** Instituto Superior de Engenharia da Lisboa, Departamento de Engenharia Química. Lisboa, 2005.

TU, C. H., WU, Y. S., LIU, T. L. ***Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Methanol, Methyl Acetate and Methyl Acrylate System at Atmospheric Pressure*.** Fluid Phase Equilibria, v. 135, p. 97–108, 1997.

UNFCCC – *United Nations Framework Convention on Climate Change*. Disponível em: http://newsroom.unfccc.int/. Acessado em Janeiro de 2016.

WEBER, W., PETKOV, S., BRUNNER, G. ***Vapor–Liquid Equilibria and Calculations Using the Redlich–Kwong–Aspen Equation of State for Tristearin, Tripalmitin, and Triolein in CO2 and Propane*.** Fluid Phase Equilibria. 158–160:695–706, 1999.

WÖRGETHER, M., BACOVSKY, D., KÖRBITZ, W., MITTELBACH, M. ***Biodiesel Production: Technologies and European Providers*.** IEA Task 39 Report T39-B6, 104 pp., 2007.

YU, ZER-RAN, SINGH, B., RIZVI, S. S. H., ZOLLWEG, J. A. ***J. Supercritical Fluids***, 7, p. 51, 1994.

ANEXOS

ANEXO I – Tabelas com resultados da simulação do caso base

Tabela A.1 – Propriedades das correntes da simulação do caso base (parte 1).

Corrente						
	Óleo	Metanol novo	Metanol de reciclo	Entrada do reator	Saída do reator	1
T(°C)	25,00	25,00	25,00	25,00	49,49	25,00
P(kPa)	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	101,3
Vazão Mássica (kg/h)	1000,00	159,00	55,06	1214,00	1214,00	1214,00
Vazão Molar (kmol/h)	1,129	4,962	1,721	7,812	7,812	7,812
Fração Molar						
Oleato de Metila	-	-	*	*	0,419096	0,419096
Trioleína	1,000000	-	*	0,144561	0,004863	0,004863
Água	-	-	0,003286	0,000724	0,000724	0,000724
Metanol	-	1,000000	0,996714	0,854715	0,435619	0,435619
Glicerol	-	-	*	*	0,139699	0,139699
Fração Mássica						
Oleato de Metila	-	-	*	*	0,799604	0,799604
Trioleína	1,000000	-	*	0,823684	0,027707	0,027707
Água	-	-	0,001850	0,000084	0,000084	0,000084
Metanol	-	1,000000	0,998150	0,176232	0,089818	0,089818
Glicerol	-	-	*	*	0,082788	0,082788

*quantidade desprezível

Tabela A.2 – Propriedades das correntes da simulação do caso base (parte 2).

Corrente						
	2	Light3	Heavy3	Água	4	4_1
T(°C)	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
P(kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão Mássica (kg/h)	1214,00	1050,00	163,90	80,66	1131,00	1015,00
Vazão Molar (kmol/h)	7,812	5,567	2,246	4,473	10,040	4,929
Fração Molar						
Oleato de Metila	0,419096	0,588188	*	*	0,326139	0,664261
Trioleína	0,004863	0,000942	0,014570	*	0,000522	0,000990
Água	0,000724	0,000291	0,001369	0,999651	0,445526	0,190140
Metanol	0,435619	0,406097	0,509192	0,000138	0,225234	0,144598
Glicerol	0,139699	0,004482	0,474870	0,000210	0,002579	0,000012
Fração Mássica						
Oleato de Metila	0,799604	0,924293	*	0,000001	0,858464	0,956598
Trioleína	0,027707	0,004421	0,176787	*	0,004105	0,004256
Água	0,000084	0,000028	0,000338	0,998681	0,071253	0,016637
Metanol	0,089818	0,068971	0,223579	0,000246	0,064069	0,022503
Glicerol	0,082788	0,002188	0,599296	0,001073	0,002108	0,000005

*quantidade desprezível

Tabela A.3 – Propriedades das correntes da simulação do caso base (parte 3).

Corrente						
	4_2	6	Glicerol impuro	7	7_1	7_2
T(°C)	25,00	25,00	117,30	117,30	64,52	99,72
P(kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão Mássica (kg/h)	116,00	279,90	197,10	82,77	55,06	27,71
Vazão Molar (kmol/h)	5,110	7,356	4,103	3,253	1,721	1,532
Fração Molar						
Oleato de Metila	*	*	*	*	*	*
Trioleína	0,000071	0,004498	0,008064	*	*	*
Água	0,691860	0,481054	0,488405	0,471782	0,003286	0,997904
Metanol	0,303013	0,365959	0,237542	0,527924	0,996714	0,001471
Glicerol	0,005055	0,148489	0,265989	0,000295	*	0,000625
Fração Mássica						
Oleato de Metila	*	*	*	0,000001	*	0,000002
Trioleína	0,002787	0,104668	0,148612	*	*	*
Água	0,549027	0,227759	0,183128	0,334061	0,001850	0,994206
Metanol	0,427680	0,308175	0,158415	0,664872	0,998150	0,002606
Glicerol	0,020506	0,359399	0,509845	0,001066	*	0,003185

*quantidade desprezível

Tabela A.4 – Propriedades das correntes da simulação do caso base (parte 4).

Corrente						
	Água de reciclo	Água pura	Água1	Biodiesel úmido	5	Biodiesel seco
T(°C)	25,00	25,00	25,00	25,00	145,30	145,30
P(kPa)	101,3	101,3	101,3	3,3	3,3	3,3
Vazão Mássica (kg/h)	27,71	53,27	80,66	1015,00	49,42	965,40
Vazão Molar (kmol/h)	1,532	2,957	4,473	4,929	1,666	3,263
Fração Molar						
Oleato de Metila	*	-	*	0,664261	0,020446	0,992993
Trioleína	*	-	*	0,000990	*	0,001495
Água	0,997904	1,000000	0,999651	0,190140	0,555377	0,003650
Metanol	0,001471	-	0,000138	0,144598	0,424148	0,001859
Glicerol	0,000625	-	0,000210	0,000012	0,000029	0,000003
Fração Mássica						
Oleato de Metila	0,000002	-	0,000001	0,956598	0,204384	0,995102
Trioleína	*	-	*	0,004256	*	0,004474
Água	0,994206	1,000000	0,998681	0,016637	0,337323	0,000222
Metanol	0,002606	-	0,000246	0,022503	0,458202	0,000201
Glicerol	0,003185	-	0,001073	0,000005	0,000091	0,000001

*quantidade desprezível

Tabela A.5 – Propriedades das correntes da simulação do caso base (parte 5).

Corrente						
	Óleo residual	Biodiesel refinado				
T(°C)	235,60	235,60				
P(kPa)	3,3	3,3				
Vazão Mássica (kg/h)	8,02	957,40				
Vazão Molar (kmol/h)	0,018	3,245				
Fração Molar						
Oleato de Metila	0,733532	0,994407				
Trioleína	0,266458	0,000051				
Água	0,000007	0,003670				
Metanol	0,000003	0,001869				
Glicerol	*	0,000003				
Fração Mássica						
Oleato de Metila	0,479663	0,999419				
Trioleína	0,520336	0,000153				
Água	*	0,000224				
Metanol	*	0,000203				
Glicerol	*	0,000001				

*quantidade desprezível

ANEXO II – Tabelas com os dados das simulações estocásticas

- Simulação estocástica do tópico 4.2.1

- Valores Médios:

Set-point para P_2 (pressão na saída do sistema de vácuo) na dist. normal = 3,3 kPa
Fração mássica de oleato na corrente de biodiesel refinado = 0,99942
Fração mássica de água na corrente de biodiesel refinado = 0,00022
Vazão mássica da corrente de biodiesel refinado = 957,4 kg/h
Recuperação de oleato = 98,6%

- Desvio padrão para P_2 = 0,33 kPa

Tabela A.6 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.2.1.

Sistema de vácuo			Biodiesel Refinado			
P_1 (kPa)	ΔP (kPa)	P_2 (kPa)	X_{oleato}	F (kg/h)	Rec (%)	$X_{água}$
101,3	98,0991	3,20092	0,999415	957,4651	98,57001	0,000217
101,3	98,4216	2,87836	0,999388	957,2769	98,54799	0,000196
101,3	97,9194	3,38060	0,999422	957,3407	98,55794	0,000230
101,3	97,5788	3,72124	0,999424	956,5067	98,47229	0,000253
101,3	97,6045	3,69546	0,999425	956,6036	98,48230	0,000251
101,3	97,4281	3,87193	0,999421	955,7944	98,39865	0,000263
101,3	98,7206	2,57942	0,999343	956,6851	98,48264	0,000176
101,3	98,0773	3,22272	0,999416	957,4596	98,56956	0,000219
101,3	97,6386	3,66136	0,999425	956,7224	98,49456	0,000249
101,3	98,3586	2,94139	0,999395	957,3515	98,55634	0,000200
101,3	98,2278	3,07223	0,999406	957,4489	98,56751	0,000209
101,3	98,5578	2,74216	0,999370	957,0559	98,52350	0,000187
101,3	98,6095	2,69052	0,999362	956,9508	98,51191	0,000183
101,3	98,3226	2,97738	0,999398	957,3861	98,56025	0,000202
101,3	98,2553	3,04474	0,999404	957,4350	98,56587	0,000207
101,3	98,6989	2,60108	0,999347	956,7413	98,48883	0,000177
101,3	98,1874	3,11258	0,999409	957,4628	98,56923	0,000211
101,3	98,1333	3,16666	0,999413	957,4689	98,57021	0,000215
101,3	97,9555	3,34450	0,999421	957,3807	98,56194	0,000227
101,3	98,1206	3,17939	0,999413	957,4682	98,57021	0,000216
101,3	98,1079	3,19209	0,999414	957,4667	98,57012	0,000217
101,3	98,1222	3,17782	0,999413	957,4683	98,57021	0,000216
101,3	97,5569	3,74307	0,999424	956,4188	98,46322	0,000254
101,3	98,0281	3,27186	0,999418	957,4377	98,56753	0,000222
101,3	98,0614	3,23857	0,999417	957,4539	98,56905	0,000220

Continuação da Tabela A.6

Sistema de vácuo			Biodiesel Refinado			
P_1 (kPa)	ΔP (kPa)	P_2 (kPa)	X_{oleato}	F (kg/h)	Rec (%)	$X_{água}$
101,3	98,1694	3,13064	0,999410	957,4664	98,56973	0,000213
101,3	97,3492	3,95083	0,999418	955,3079	98,34830	0,000268
101,3	97,7143	3,58567	0,999425	956,9488	98,51790	0,000243
101,3	97,2160	4,08397	0,999412	954,2672	98,24057	0,000278
101,3	98,2161	3,08388	0,999407	957,4537	98,56810	0,000210
101,3	97,4517	3,84828	0,999422	955,9237	98,41202	0,000261
101,3	98,5321	2,76791	0,999374	957,1038	98,52880	0,000188
101,3	97,8221	3,47785	0,999424	957,1918	98,54282	0,000236
101,3	97,7023	3,59772	0,999425	956,9162	98,51454	0,000244
101,3	97,3668	3,93324	0,999419	955,4241	98,36032	0,000267
101,3	98,0279	3,27211	0,999418	957,4375	98,56752	0,000222
101,3	98,1729	3,12715	0,999410	957,4658	98,56965	0,000212
101,3	97,7772	3,52280	0,999425	957,1012	98,53355	0,000239
101,3	98,1258	3,17416	0,999413	957,4686	98,57022	0,000216
101,3	97,7500	3,55001	0,999425	957,0391	98,52717	0,000241
101,3	98,4766	2,82342	0,999381	957,1974	98,53916	0,000192
101,3	98,2796	3,02041	0,999402	957,4198	98,56410	0,000205
101,3	98,5021	2,79788	0,999378	957,1561	98,53458	0,000190
101,3	98,1197	3,18025	0,999413	957,4681	98,57021	0,000216
101,3	98,0107	3,28928	0,999419	957,4267	98,56648	0,000223
101,3	97,9907	3,30928	0,999420	957,4121	98,56505	0,000225
101,3	98,1065	3,19350	0,999414	957,4664	98,57011	0,000217
101,3	97,2758	4,02419	0,999415	954,7718	98,29280	0,000273
101,3	98,5750	2,72498	0,999368	957,0223	98,51979	0,000186
101,3	98,2430	3,05696	0,999405	957,4417	98,56665	0,000208
101,3	98,8506	2,44940	0,999315	956,3032	98,44062	0,000167
101,3	97,5223	3,77773	0,999423	956,2698	98,44782	0,000256
101,3	98,4223	2,87768	0,999388	957,2760	98,54789	0,000196
101,3	98,2157	3,08432	0,999407	957,4539	98,56812	0,000210
101,3	97,7500	3,55005	0,999425	957,0391	98,52717	0,000241
101,3	97,8460	3,45401	0,999424	957,2343	98,54715	0,000234
101,3	97,7114	3,58862	0,999425	956,9410	98,51709	0,000244
101,3	97,8034	3,49659	0,999424	957,1559	98,53914	0,000237
101,3	98,4527	2,84729	0,999384	957,2336	98,54318	0,000194
101,3	98,3682	2,93181	0,999394	957,3413	98,55519	0,000199
101,3	97,7710	3,52902	0,999425	957,0876	98,53215	0,000240
101,3	97,8935	3,40647	0,999423	957,3071	98,55455	0,000231
101,3	98,3101	2,98985	0,999399	957,3968	98,56147	0,000203
101,3	98,0795	3,22049	0,999416	957,4602	98,56961	0,000219
101,3	97,9566	3,34341	0,999421	957,3818	98,56205	0,000227
101,3	97,8159	3,48407	0,999424	957,1802	98,54163	0,000237

Continuação da Tabela A.6

Sistema de vácuo			Biodiesel Refinado			
P_1 (kPa)	ΔP (kPa)	P_2 (kPa)	X_{oleato}	F (kg/h)	Rec (%)	$X_{água}$
101,3	97,9542	3,34578	0,999421	957,3794	98,56181	0,000227
101,3	98,3006	2,99938	0,999400	957,4044	98,56233	0,000204
101,3	97,3780	3,92200	0,999419	955,4957	98,36773	0,000266
101,3	97,8392	3,46078	0,999424	957,2226	98,54596	0,000235
101,3	97,9762	3,32384	0,999420	957,4000	98,56386	0,000226
101,3	97,7262	3,57385	0,999425	956,9800	98,52111	0,000243
101,3	97,7155	3,58446	0,999425	956,9520	98,51822	0,000243
101,3	98,2101	3,08994	0,999408	957,4560	98,56837	0,000210
101,3	98,3047	2,99535	0,999400	957,4012	98,56196	0,000204
101,3	97,6333	3,66669	0,999425	956,7046	98,49273	0,000249
101,3	98,3964	2,90361	0,999391	957,3088	98,55156	0,000197
101,3	98,5144	2,78557	0,999376	957,1352	98,53226	0,000190
101,3	97,7653	3,53474	0,999425	957,0747	98,53083	0,000240
101,3	97,7893	3,51067	0,999425	957,1271	98,53620	0,000238
101,3	97,2721	4,02788	0,999415	954,7424	98,28976	0,000274
101,3	97,5236	3,77644	0,999423	956,2756	98,44842	0,000256
101,3	97,5697	3,73029	0,999424	956,4708	98,46859	0,000253
101,3	97,9627	3,33728	0,999421	957,3877	98,56264	0,000227
101,3	97,9994	3,30064	0,999419	957,4187	98,56570	0,000224
101,3	97,8503	3,44972	0,999424	957,2415	98,54788	0,000234
101,3	98,0084	3,29158	0,999419	957,4252	98,56633	0,000224
101,3	98,3480	2,95196	0,999396	957,3623	98,55756	0,000201
101,3	98,5857	2,71431	0,999366	957,0007	98,51740	0,000185
101,3	97,7267	3,57335	0,999425	956,9813	98,52124	0,000243
101,3	97,8534	3,44659	0,999424	957,2466	98,54840	0,000234
101,3	97,7961	3,50391	0,999425	957,1411	98,53764	0,000238
101,3	97,9296	3,37045	0,999422	957,3528	98,55916	0,000229
101,3	98,3389	2,96111	0,999397	957,3712	98,55856	0,000201
101,3	97,5914	3,70860	0,999424	956,5550	98,47729	0,000252
101,3	98,1027	3,19730	0,999414	957,4658	98,57006	0,000217
101,3	98,2772	3,02283	0,999402	957,4214	98,56429	0,000205
101,3	98,2710	3,02903	0,999403	957,4255	98,56476	0,000206
101,3	98,1416	3,15843	0,999412	957,4689	98,57016	0,000215
101,3	98,1496	3,15039	0,999412	957,4686	98,57008	0,000214

- **Simulação estocástica do tópico 4.2.2**

- Valores Médios:

Set-point para P_2 (pressão na saída do sistema de vácuo) na dist. normal = 3,0 kPa
Fração mássica de oleato na corrente de biodiesel refinado = 0,99942
Fração mássica de água na corrente de biodiesel refinado = 0,00022
Vazão mássica da corrente de biodiesel refinado = 957,4 kg/h
Recuperação de oleato = 98,6%

- Desvio padrão para P_2 = 0,33 kPa

Tabela A.7 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.2.2.

Sistema de vácuo			Biodiesel Refinado			
P_1 (kPa)	ΔP (kPa)	P_2 (kPa)	X_{oleato}	F (kg/h)	Rec (%)	$X_{água}$
101,3	98,5243	2,77574	0,999375	957,1178	98,53034	0,000189
101,3	98,3095	2,99049	0,999399	957,3973	98,56152	0,000203
101,3	98,4710	2,82900	0,999382	957,2061	98,54013	0,000192
101,3	98,1416	3,15842	0,999412	957,4689	98,57016	0,000215
101,3	98,4805	2,81946	0,999381	957,1913	98,53848	0,000192
101,3	98,9058	2,39423	0,999302	956,1171	98,42015	0,000163
101,3	98,6652	2,63476	0,999353	956,8245	98,49798	0,000179
101,3	98,4661	2,83395	0,999382	957,2136	98,54096	0,000193
101,3	98,2891	3,01095	0,999401	957,4131	98,56333	0,000205
101,3	98,0691	3,23092	0,999416	957,4568	98,56931	0,000219
101,3	97,9958	3,30415	0,999419	957,4160	98,56544	0,000224
101,3	98,2299	3,07011	0,999406	957,4480	98,56740	0,000209
101,3	97,8872	3,41277	0,999423	957,2983	98,55366	0,000232
101,3	98,4782	2,82183	0,999381	957,1949	98,53888	0,000192
101,3	98,5472	2,75277	0,999372	957,0761	98,52573	0,000187
101,3	98,6384	2,66163	0,999358	956,8870	98,50487	0,000181
101,3	98,4304	2,86956	0,999387	957,2651	98,54668	0,000195
101,3	97,7925	3,50749	0,999425	957,1337	98,53688	0,000238
101,3	97,8981	3,40190	0,999423	957,3134	98,55519	0,000231
101,3	98,1902	3,10977	0,999409	957,4621	98,56914	0,000211
101,3	98,0008	3,29921	0,999419	957,4198	98,56580	0,000224
101,3	97,7945	3,50552	0,999425	957,1379	98,53730	0,000238
101,3	98,5028	2,79716	0,999378	957,1550	98,53445	0,000190
101,3	98,3057	2,99426	0,999400	957,4004	98,56187	0,000204
101,3	98,0407	3,25929	0,999418	957,4445	98,56818	0,000221
101,3	98,1658	3,13419	0,999411	957,4670	98,56981	0,000213
101,3	98,3841	2,91585	0,999392	957,3234	98,55319	0,000198
101,3	98,0492	3,25079	0,999417	957,4487	98,56857	0,000221

Continuação da Tabela A.7

Sistema de vácuo			Biodiesel Refinado			
P_1 (kPa)	ΔP (kPa)	P_2 (kPa)	X_{oleato}	F (kg/h)	Rec (%)	$X_{água}$
101,3	98,5041	2,79588	0,999378	957,1528	98,53421	0,000190
101,3	98,6523	2,64775	0,999355	956,8549	98,50134	0,000180
101,3	98,4602	2,83979	0,999383	957,2225	98,54195	0,000193
101,3	98,4007	2,89934	0,999390	957,3036	98,55097	0,000197
101,3	98,8393	2,46065	0,999318	956,3395	98,44462	0,000168
101,3	98,7114	2,58861	0,999345	956,7092	98,48529	0,000176
101,3	98,5788	2,72117	0,999367	957,0147	98,51895	0,000185
101,3	98,5138	2,78616	0,999376	957,1362	98,53238	0,000190
101,3	98,5455	2,75451	0,999372	957,0792	98,52608	0,000187
101,3	97,8968	3,40323	0,999423	957,3117	98,55501	0,000231
101,3	98,1728	3,12717	0,999410	957,4659	98,56965	0,000212
101,3	98,4973	2,80274	0,999378	957,1641	98,53547	0,000191
101,3	98,0581	3,24195	0,999417	957,4526	98,56893	0,000220
101,3	98,3752	2,92482	0,999393	957,3335	98,55433	0,000199
101,3	97,7793	3,52065	0,999425	957,1058	98,53402	0,000239
101,3	99,1312	2,16884	0,999234	955,1951	98,31858	0,000148
101,3	98,5464	2,75357	0,999372	957,0776	98,52589	0,000187
101,3	98,1815	3,11854	0,999410	957,4642	98,56942	0,000212
101,3	98,0949	3,20513	0,999415	957,4642	98,56995	0,000218
101,3	98,5010	2,79896	0,999378	957,1580	98,53479	0,000190
101,3	98,4888	2,81116	0,999380	957,1780	98,53701	0,000191
101,3	98,1840	3,11601	0,999409	957,4636	98,56934	0,000212
101,3	98,7547	2,54534	0,999336	956,5924	98,47244	0,000173
101,3	98,1494	3,15062	0,999412	957,4686	98,57008	0,000214
101,3	98,5386	2,76141	0,999373	957,0920	98,52749	0,000188
101,3	98,1601	3,13985	0,999411	957,4677	98,56992	0,000213
101,3	98,5419	2,75809	0,999372	957,0859	98,52682	0,000188
101,3	97,7802	3,51978	0,999425	957,1077	98,53422	0,000239
101,3	98,6717	2,62830	0,999352	956,8088	98,49626	0,000179
101,3	98,3595	2,94047	0,999394	957,3505	98,55624	0,000200
101,3	97,5343	3,76569	0,999424	956,3229	98,45331	0,000256
101,3	98,4596	2,84036	0,999383	957,2234	98,54204	0,000193
101,3	98,1460	3,15399	0,999412	957,4688	98,57012	0,000214
101,3	97,6634	3,63662	0,999425	956,8020	98,50278	0,000247
101,3	98,5698	2,73019	0,999368	957,0326	98,52093	0,000186
101,3	98,0042	3,29583	0,999419	957,4222	98,56604	0,000224
101,3	98,2103	3,08971	0,999407	957,4559	98,56836	0,000210
101,3	98,5253	2,77469	0,999375	957,1160	98,53015	0,000189
101,3	98,6066	2,69345	0,999363	956,9570	98,51259	0,000183
101,3	98,1817	3,11832	0,999410	957,4641	98,56941	0,000212
101,3	98,2198	3,08019	0,999407	957,4523	98,56792	0,000209

Continuação da Tabela A.7

Sistema de vácuo			Biodiesel Refinado			
P_1 (kPa)	ΔP (kPa)	P_2 (kPa)	X_{oleato}	F (kg/h)	Rec (%)	$X_{água}$
101,3	97,8936	3,40639	0,999423	957,3073	98,55456	0,000231
101,3	98,3753	2,92474	0,999393	957,3334	98,55431	0,000199
101,3	98,3283	2,97173	0,999398	957,3810	98,55968	0,000202
101,3	98,3097	2,99034	0,999399	957,3971	98,56150	0,000203
101,3	98,5098	2,79022	0,999377	957,1431	98,53314	0,000190
101,3	98,1505	3,14950	0,999412	957,4685	98,57007	0,000214
101,3	97,7373	3,56275	0,999425	957,0081	98,52399	0,000242
101,3	97,8914	3,40855	0,999423	957,3042	98,55426	0,000231
101,3	98,5291	2,77085	0,999374	957,1093	98,52939	0,000189
101,3	98,1176	3,18236	0,999414	957,4679	98,57020	0,000216
101,3	98,5279	2,77214	0,999374	957,1114	98,52963	0,000189
101,3	97,9541	3,34589	0,999421	957,3793	98,56180	0,000227
101,3	97,9586	3,34142	0,999421	957,3837	98,56225	0,000227
101,3	98,2857	3,01428	0,999401	957,4155	98,56361	0,000205
101,3	98,1425	3,15754	0,999412	957,4689	98,57015	0,000215
101,3	98,0827	3,21734	0,999415	957,4612	98,56969	0,000219
101,3	98,6062	2,69376	0,999363	956,9579	98,51268	0,000183
101,3	98,1784	3,12161	0,999410	957,4648	98,56950	0,000212
101,3	98,1967	3,10331	0,999408	957,4603	98,56891	0,000211
101,3	98,8692	2,43077	0,999311	956,2422	98,43391	0,000166
101,3	98,1067	3,19332	0,999414	957,4665	98,57011	0,000217
101,3	98,4253	2,87468	0,999387	957,2720	98,54744	0,000196
101,3	98,2809	3,01913	0,999402	957,4189	98,56400	0,000205
101,3	98,6887	2,61129	0,999349	956,7670	98,49165	0,000178
101,3	98,2203	3,07970	0,999407	957,4521	98,56790	0,000209
101,3	98,7367	2,56325	0,999340	956,6420	98,47790	0,000175
101,3	98,6232	2,67677	0,999360	956,9210	98,50862	0,000182
101,3	98,0838	3,21624	0,999415	957,4615	98,56972	0,000218
101,3	98,1460	3,15399	0,999412	957,4688	98,57012	0,000214
101,3	98,6010	2,69900	0,999364	956,9689	98,51390	0,000184
101,3	98,5337	2,76627	0,999374	957,1010	98,52848	0,000188

- **Simulação estocástica do tópico 4.3.1**

- Valores Médios:

Set-point da vazão de metanol na distribuição normal = 6,677 kmol/h
Rendimento da reação = 96,6%

- Desvio padrão da vazão de metanol = 0,668 kmol/h

Tabela A.8 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.3.1.

Vazão de metanol na entrada do reator (kmol/h)	Rendimento da Reação (%)
6,89976	97,1240
6,14873	95,0634
5,48797	91,9808
7,49911	98,0803
6,53370	96,2705
7,65982	98,2686
6,83308	96,9861
5,75147	93,3858
6,48344	96,1326
5,26659	90,5971
6,55544	96,3282
8,09877	98,6795
6,17531	95,1589
5,94603	94,2691
7,53836	98,1285
7,29857	97,8094
7,21125	97,6774
5,49704	92,0335
6,40212	95,8980
6,42366	95,9620
7,33745	97,8651
6,60820	96,4650
7,61980	98,2239
6,47524	96,1096
6,71472	96,7234
7,37250	97,9140
5,93293	94,2134
6,54999	96,3141
7,35896	97,8952
5,64992	92,8742
6,39912	95,8893

Continuação da Tabela A.8

Vazão de metanol na entrada do reator (kmol/h)	Rendimento da Reação (%)
6,02504	94,5927
7,73657	98,3507
6,93720	97,1977
6,60235	96,4503
6,74724	96,7985
6,53787	96,2820
4,93377	88,1359
6,27950	95,5148
7,57118	98,1674
6,74626	96,7960
7,33971	97,8682
6,63926	96,5425
5,88793	94,0179
6,81529	96,9484
6,47844	96,1192
7,36942	97,9096
8,13944	98,7115
5,58734	92,5411
7,07325	97,4491
7,13689	97,5575
5,27034	90,6221
5,96166	94,3345
6,88083	97,0853
6,45552	96,0542
7,26692	97,7622
6,01539	94,5546
6,43561	95,9963
7,10307	97,5006
5,52862	92,2143
6,11942	94,9562
7,32206	97,8434
5,99085	94,4549
6,53761	96,2809
7,43566	97,9988
6,67459	96,6286
7,55530	98,1488
6,76158	96,8306
6,39456	95,8762
6,44991	96,0380
7,82772	98,4423
5,86574	93,9192
6,61886	96,4917

Continuação da Tabela A.8

Vazão de metanol na entrada do reator (kmol/h)	Rendimento da Reação (%)
6,98883	97,2964
6,69163	96,6695
6,09704	94,8723
6,45644	96,0569
6,57359	96,3762
5,66219	92,9385
6,29561	95,5672
5,82866	93,7511
6,55590	96,3294
7,85903	98,4723
7,16577	97,6044
7,21955	97,6903
7,55007	98,1424
7,80753	98,4226
6,39015	95,8626
5,50802	92,0967
6,82957	96,9789
7,31904	97,8388
6,17105	95,1436
7,19976	97,6593
5,99574	94,4753
6,90479	97,1338
7,06316	97,4314
6,65652	96,5852
7,22262	97,6948
6,64902	96,5668
7,15049	97,5798

- **Simulação estocástica do tópico 4.3.2**

- Valores Médios:

Set-point da vazão de metanol na distribuição normal = 6,677 kmol/h
Rendimento da reação = 96,6%

- Desvio padrão da vazão de metanol = 0,334 kmol/h

Tabela A.9 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.3.2.

Vazão de metanol na entrada do reator (kmol/h)	Rendimento da Reação (%)
6,53354	96,2705
6,67069	96,6197
6,91754	97,1594
6,59192	96,4236
6,73293	96,7659
6,20530	95,2642
6,50587	96,1955
6,65330	96,5775
6,72141	96,7390
6,81265	96,9430
6,66926	96,6161
6,65786	96,5886
6,93221	97,1883
6,63269	96,5265
6,38842	95,8572
6,94983	97,2224
6,82071	96,9601
7,50191	98,0836
6,95081	97,2239
6,87622	97,0762
6,61411	96,4800
6,94901	97,2209
7,15106	97,5807
6,63156	96,5238
7,03825	97,3870
7,31589	97,8345
6,29722	95,5719
6,22650	95,3373
6,87496	97,0737
6,52585	96,2496
6,49609	96,1681

Continuação da Tabela A.9

Vazão de metanol na entrada do reator (kmol/h)	Rendimento da Reação (%)
6,79436	96,9034
6,79038	96,8947
6,90146	97,1273
6,13677	95,0198
6,39858	95,8877
6,15869	95,0993
6,55291	96,3220
7,36713	97,9065
6,78718	96,8877
6,62349	96,5033
6,47144	96,0993
7,08745	97,4738
6,71350	96,7210
7,20150	97,6620
6,63720	96,5376
7,28492	97,7891
6,52740	96,2535
7,14629	97,5730
6,67297	96,6250
5,95565	94,3089
6,51386	96,2166
6,72891	96,7572
6,91004	97,1441
6,82062	96,9597
7,42472	97,9845
6,39081	95,8639
6,93982	97,2031
6,90450	97,1336
7,27179	97,7698
5,89789	94,0621
6,59039	96,4193
6,80804	96,9328
6,08621	94,8312
6,59549	96,4328
6,56179	96,3454
7,17571	97,6210
6,63974	96,5441
5,95997	94,3270
6,13443	95,0112
7,40304	97,9558
6,14730	95,0582
6,89081	97,1060

Continuação da Tabela A.9

Vazão de metanol na entrada do reator (kmol/h)	Rendimento da Reação (%)
7,28182	97,7847
6,04157	94,6580
6,62072	96,4963
6,68469	96,6531
6,76618	96,8411
6,37740	95,8244
6,39130	95,8652
6,49691	96,1705
6,69846	96,6857
7,25448	97,7435
7,00135	97,3199
6,75340	96,8123
7,36215	97,8996
7,02917	97,3707
6,74983	96,8043
6,59473	96,4304
6,24996	95,4167
6,66458	96,6047
6,82715	96,9740
6,45536	96,0537
6,02348	94,5865
7,05965	97,4253
6,50005	96,1793
6,44406	96,0208
6,96399	97,2495
6,46858	96,0913
7,21461	97,6826

- **Simulação estocástica do tópico 4.4.1**

- Valores Médios:

Set-point da vazão de metanol na distribuição normal = 6,677 kmol/h
Set-point da vazão de óleo na distribuição normal = 1,129 kmol/h
Rendimento da reação = 96,6%

- Desvio padrão da vazão de metanol = 0,668 kmol/h
- Desvio padrão da vazão de óleo = 0,113 kmol/h

Tabela A.10 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.4.1.

Vazão na entrada do reator		Reação
Vazão de óleo (kmol/h)	Vazão de metanol (kmol/h)	Rendimento (%)
1,17410	5,35849	89,72907
1,38739	6,47495	90,20552
1,26100	6,88854	94,97825
1,13072	5,68956	93,04203
1,07702	5,21333	91,95988
1,13111	5,21333	90,17555
1,08657	7,68727	98,61085
1,03463	7,30386	98,62434
1,04719	6,59367	97,58409
1,18548	5,58967	90,87660
1,06838	8,08700	99,00480
1,00545	6,17905	97,32583
1,10348	5,98177	95,00285
1,10446	8,34278	98,98133
1,21748	6,02180	92,38822
1,12466	6,56764	96,43670
1,16151	5,83006	92,91845
0,94282	6,16771	98,08424
1,03811	6,29486	97,11004
0,84184	7,87385	99,66838
1,04219	6,59820	97,65210
1,34800	6,76610	92,65707
1,10499	6,80994	97,26394
1,22264	7,64186	97,35334
1,16215	7,56047	97,85710
1,13813	6,70151	96,55983
1,09850	7,48790	98,32817
1,06042	7,37453	98,50501

Continuação da Tabela A.10

Vazão na entrada do reator		Reação
Vazão de óleo (kmol/h)	Vazão de metanol (kmol/h)	Rendimento (%)
1,24825	7,11429	95,87427
1,00698	6,13717	97,21431
1,16609	8,07628	98,41819
1,06688	7,08310	98,12024
1,28971	5,72402	88,45551
1,17595	6,56132	95,52948
1,15155	6,05968	94,22252
1,23751	8,06948	97,83516
1,07984	6,71829	97,40884
1,19745	6,29064	94,11538
1,08300	6,85108	97,60731
0,99510	5,85427	96,71296
1,08793	7,73359	98,64241
1,01518	6,83380	98,27881
0,91807	5,61934	97,37944
1,16197	6,36524	95,15646
1,18635	6,47500	95,04493
0,99510	7,00746	98,63066
1,27311	6,93894	94,91415
1,21737	6,70519	95,20919
1,22343	7,58188	97,24177
1,03713	6,70749	97,88814
1,19989	6,76394	95,70984
0,87765	7,05128	99,31641
1,19618	6,67534	95,51002
0,97922	6,98427	98,72259
1,14857	8,64393	98,94766
1,16883	6,77245	96,25590
1,19039	6,75745	95,85577
1,25397	6,47206	93,57269
1,03927	6,77322	97,96416
1,10903	6,21426	95,69698
1,06753	6,34411	96,78178
1,21973	7,45249	97,04987
1,18067	7,88626	98,10442
1,12726	6,82473	96,99795
1,06776	7,18917	98,24406
1,14672	6,47382	95,79863
1,34082	6,67161	92,40148
1,32185	6,74336	93,16332
1,08121	6,24174	96,28951

Continuação da Tabela A.10

Vazão na entrada do reator		Reação
Vazão de óleo (kmol/h)	Vazão de metanol (kmol/h)	Rendimento (%)
1,21778	4,81982	83,70413
1,08706	6,24602	96,19896
1,08837	7,73736	98,64244
1,07122	6,17932	96,28822
1,20788	7,15052	96,58052
1,14334	6,34902	95,47050
1,02162	7,22437	98,64296
1,11385	7,02485	97,54635
1,06957	6,02493	95,85291
1,29395	5,34570	85,46910
1,07110	7,20236	98,23086
1,10777	6,98053	97,54096
1,19036	6,55010	95,21965
1,04960	6,80234	97,89940
0,96079	6,56640	98,44032
0,98489	7,60345	99,12562
1,13901	7,26718	97,66111
1,27905	5,02448	83,24010
1,11359	6,78454	97,09978
1,07671	6,90413	97,76502
1,08704	6,10259	95,76371
1,09432	7,07924	97,84571
0,98824	6,51778	98,11955
1,13070	6,26794	95,45057
0,99950	6,32205	97,68189
1,16663	7,43259	97,62491
0,95761	5,93178	97,48001
1,06876	5,62537	94,35902
1,08840	7,01198	97,80620
1,06920	6,57959	97,27739
1,09588	5,74069	94,19428

- **Simulação estocástica do tópico 4.4.2**

- Valores Médios:

Set-point da vazão de metanol na distribuição normal = 6,677 kmol/h
Set-point da vazão de óleo na distribuição normal = 1,129 kmol/h
Rendimento da reação = 96,6%

- Desvio padrão da vazão de metanol = 0,334 kmol/h
- Desvio padrão da vazão de óleo = 0,057 kmol/h

Tabela A.11 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.4.2.

Vazão na entrada do reator		Reação
Vazão de óleo (kmol/h)	Vazão de metanol (kmol/h)	Rendimento (%)
1,09113	7,04573	97,82886
1,02777	6,94862	98,30630
1,13508	6,79262	96,81834
1,13733	7,00776	97,23275
1,05852	6,86327	97,89674
1,14521	6,19450	94,89487
1,09980	6,31005	96,15750
1,06187	6,64297	97,49344
1,16789	6,75060	96,21394
1,23981	7,09678	95,96395
1,07008	6,77307	97,62462
1,25647	6,54002	93,79749
1,13577	6,37937	95,71148
1,15086	6,79456	96,59065
1,13218	6,78236	96,83684
1,09773	6,24541	96,00558
1,13517	6,51107	96,11078
1,12004	6,40091	96,06149
1,10312	7,22721	97,96820
1,20181	7,05640	96,45103
1,06229	6,93649	97,96520
1,07238	6,17827	96,26450
1,17973	6,71861	95,92878
1,11284	6,61695	96,74182
1,01082	6,47814	97,81540
1,15619	6,59713	95,99099
1,15067	6,30012	95,15990
1,12931	6,89017	97,10564

Continuação da Tabela A.11

Vazão na entrada do reator		Reação
Vazão de óleo (kmol/h)	Vazão de metanol (kmol/h)	Rendimento (%)
1,10440	6,85920	97,36504
1,08987	6,67745	97,19964
1,02439	6,46624	97,63464
1,10879	6,51413	96,55434
1,17045	6,54027	95,56633
1,14777	6,80838	96,66941
1,10547	6,46593	96,48500
1,08479	6,21926	96,16212
1,15394	6,48400	95,69750
1,07871	6,54058	97,06653
1,06265	6,98053	98,02337
1,02602	6,26819	97,22525
1,05008	6,67134	97,68475
1,09851	6,94041	97,57979
1,21431	6,62294	94,99554
1,15243	7,05402	97,13022
1,15539	5,90938	93,46372
1,08185	7,08796	97,98392
1,18629	6,75128	95,90932
1,19966	6,64672	95,35577
1,13023	6,67377	96,61374
1,19532	6,62214	95,35905
1,04591	7,29177	98,53107
1,08470	6,64456	97,20177
1,07690	6,95373	97,83965
1,18140	6,73168	95,93701
1,14979	6,91245	96,87404
1,12656	6,86039	97,08187
1,21933	6,81462	95,51515
1,11854	6,87509	97,21625
1,12096	6,54266	96,43244
1,09880	7,03416	97,72945
1,14309	6,47000	95,85300
1,19760	6,63968	95,37206
1,14999	6,51921	95,87488
1,12331	7,12077	97,59890
1,10989	6,88673	97,34801
1,07626	6,74003	97,49295
1,18163	6,46851	95,11702
1,07129	6,70982	97,49919
1,11637	6,44021	96,23516

Continuação da Tabela A.11

Vazão na entrada do reator		Reação
Vazão de óleo (kmol/h)	Vazão de metanol (kmol/h)	Rendimento (%)
1,07892	6,59468	97,17787
1,16847	6,34724	94,96082
1,08895	6,68895	97,23488
1,05611	7,17558	98,32748
1,12626	6,81265	96,98601
1,09012	6,99051	97,75497
1,11101	7,19282	97,84158
1,16712	6,49364	95,48166
1,16317	6,03446	93,83793
1,20659	6,53738	94,85354
1,09761	6,80811	97,35427
1,21515	6,17615	93,19776
1,11095	7,23244	97,89895
1,10355	6,96550	97,56419
1,23623	6,71010	94,86037
1,04806	6,65973	97,68866
1,13807	6,80891	96,81227
1,12038	6,59991	96,58576
1,02449	6,05914	96,75838
1,11691	6,99358	97,45633
1,17270	7,19578	97,14699
1,15279	6,26168	94,97943
1,05454	6,75948	97,77916
1,03770	6,34911	97,23312
1,10796	6,97493	97,52916
1,13419	7,19097	97,59255
1,11249	6,66073	96,84767
1,08748	6,36464	96,51554
1,09888	6,61212	96,93602
1,11346	6,49850	96,43964
1,11567	6,66843	96,81916

- **Simulação estocástica do tópico 4.5.1**

- Valores Médios:

Set-point do parâmetro binário $a_{água/metanol}$ na distribuição normal = -1536,0 cal/mol
Fração mássica de oleato na corrente de biodiesel refinado = 0,99942
Fração mássica de água na corrente de biodiesel refinado = 0,00022
Vazão mássica da corrente de biodiesel refinado = 957,4 kg/h
Recuperação de oleato = 98,6%

- Desvio padrão do parâmetro binário $a_{água/metanol}$ = -153,6 cal/mol

Tabela A.12 – Dados de resultados da simulação estocástica do tópico 4.5.1.

Parâmetro de interação binária	Biodiesel Refinado			
$a_{água/metanol}$ (cal/mol)	X_{oleato}	F (kg/h)	Rec (%)	$X_{água}$
-1525,0	0,999425	957,33898	98,55807	0,000228
-1816,7	0,999162	957,46606	98,54516	0,000151
-1518,9	0,999428	957,28579	98,55290	0,000230
-1719,6	0,999267	957,54859	98,56407	0,000172
-1796,4	0,999184	957,47663	98,54850	0,000155
-1201,8	0,999237	880,62562	90,64335	0,000453
-1470,9	0,999447	956,54334	98,47830	0,000249
-1296,4	0,999381	926,64425	95,39384	0,000352
-1601,8	0,999375	957,62377	98,58244	0,000203
-1431,6	0,999453	955,14476	98,33496	0,000266
-1489,2	0,999441	956,90966	98,51544	0,000241
-1353,8	0,999433	945,59391	97,34971	0,000309
-1554,5	0,999408	957,51665	98,57470	0,000218
-1618,8	0,999361	957,63098	98,58184	0,000198
-1852,3	0,999121	957,45868	98,54039	0,000145
-1374,9	0,999444	949,71321	97,77486	0,000296
-1525,5	0,999425	957,34304	98,55847	0,000228
-1342,7	0,999426	942,78969	97,06027	0,000317
-1584,4	0,999388	957,60227	98,58152	0,000208
-1579,2	0,999392	957,59236	98,58086	0,000210
-1378,5	0,999446	950,27068	97,83239	0,000294
-1337,5	0,999422	941,32018	96,90860	0,000320
-1455,6	0,999450	956,12111	98,43518	0,000255
-1442,1	0,999453	955,62888	98,38471	0,000261
-1303,7	0,999389	929,59433	95,69834	0,000346
-1383,2	0,999447	950,94204	97,90167	0,000291
-1731,4	0,999255	957,53528	98,56149	0,000169

Continuação da Tabela A.12

Parâmetro de interação binária	Biodiesel Refinado			
$a_{água/metanol}$ (cal/mol)	X_{oleato}	F (kg/h)	Rec (%)	$X_{água}$
-1589,7	0,999384	957,61060	98,58199	0,000207
-1899,2	0,999067	957,47195	98,53640	0,000137
-1486,8	0,999442	956,86864	98,51130	0,000242
-1664,4	0,999321	957,60875	98,57561	0,000185
-1561,2	0,999404	957,54250	98,57694	0,000216
-1554,2	0,999408	957,51539	98,57459	0,000218
-1297,7	0,999383	927,17841	95,44898	0,000351
-1627,4	0,999354	957,63062	98,58110	0,000195
-1715,8	0,999271	957,55295	98,56490	0,000173
-1412,0	0,999453	953,91738	98,20856	0,000276
-1586,3	0,999387	957,60545	98,58171	0,000208
-1430,8	0,999453	955,10357	98,33072	0,000267
-1794,9	0,999186	957,47758	98,54876	0,000156
-1328,8	0,999414	938,64759	96,63275	0,000327
-1567,4	0,999400	957,56267	98,57861	0,000214
-1750,8	0,999234	957,51462	98,55734	0,000165
-1516,7	0,999429	957,26491	98,55086	0,000231
-1641,1	0,999342	957,62577	98,57944	0,000192
-1301,3	0,999387	928,63870	95,59970	0,000348
-1432,5	0,999453	955,19032	98,33964	0,000266
-1538,5	0,999418	957,43489	98,56722	0,000223
-1445,6	0,999452	955,76921	98,39912	0,000260
-1706,4	0,999281	957,56378	98,56696	0,000175
-1463,5	0,999449	956,35467	98,45906	0,000252
-1256,5	0,999329	908,69057	93,54068	0,000390
-1965,3	0,998990	957,53571	98,53541	0,000126
-1452,6	0,999451	956,02263	98,42510	0,000257
-1664,5	0,999321	957,60866	98,57559	0,000185
-1642,9	0,999341	957,62480	98,57918	0,000191
-1071,7	0,998899	803,51485	82,67836	0,000682
-1662,0	0,999324	957,61090	98,57605	0,000186
-1610,2	0,999368	957,62879	98,58231	0,000200
-1383,9	0,999447	951,03682	97,91145	0,000291
-1740,5	0,999245	957,52535	98,55952	0,000167
-1649,1	0,999335	957,62100	98,57824	0,000190
-1535,5	0,999420	957,41593	98,56544	0,000224
-1196,3	0,999226	877,63652	90,33472	0,000460
-1782,5	0,999200	957,48627	98,55101	0,000158
-1521,2	0,999427	957,30663	98,55494	0,000229
-1429,8	0,999454	955,05114	98,32533	0,000267
-1573,2	0,999396	957,57859	98,57986	0,000212

Continuação da Tabela A.12

Parâmetro de interação binária	Biodiesel Refinado			
$a_{água/metanol}$ (cal/mol)	X_{oleato}	F (kg/h)	Rec (%)	$X_{água}$
-1705,4	0,999282	957,56494	98,56717	0,000175
-1467,3	0,999448	956,45497	98,46930	0,000250
-1753,5	0,999231	957,51192	98,55677	0,000164
-1462,8	0,999449	956,33539	98,45709	0,000252
-1629,7	0,999352	957,63015	98,58086	0,000195
-1666,4	0,999320	957,60694	98,57524	0,000185
-1691,6	0,999295	957,58066	98,57015	0,000179
-1702,4	0,999285	957,56839	98,56783	0,000176
-1338,6	0,999423	941,63891	96,94150	0,000319
-1706,9	0,999280	957,56321	98,56685	0,000175
-1565,4	0,999401	957,55653	98,57811	0,000214
-1543,8	0,999415	957,46541	98,57007	0,000221
-1596,5	0,999379	957,61894	98,58235	0,000204
-1463,8	0,999449	956,36286	98,45990	0,000252
-1635,0	0,999348	957,62851	98,58024	0,000193
-1716,7	0,999270	957,55192	98,56470	0,000173
-1647,1	0,999337	957,62234	98,57856	0,000190
-1377,9	0,999445	950,18044	97,82308	0,000294
-1537,9	0,999418	957,43120	98,56688	0,000223
-1535,6	0,999420	957,41659	98,56550	0,000224
-1323,2	0,999409	936,79196	96,44123	0,000331
-1794,5	0,999187	957,47784	98,54883	0,000156
-1152,7	0,999133	853,04217	87,79500	0,000524
-1639,6	0,999344	957,62652	98,57964	0,000192
-1586,0	0,999387	957,60496	98,58168	0,000208
-1631,7	0,999351	957,62962	98,58064	0,000194
-1539,4	0,999417	957,44033	98,56774	0,000223
-1528,0	0,999424	957,36275	98,56037	0,000227
-1516,9	0,999429	957,26685	98,55105	0,000231
-1309,2	0,999395	931,73111	95,91888	0,000342
-1562,7	0,999403	957,54769	98,57738	0,000215
-1587,1	0,999386	957,60673	98,58178	0,000207

ANEXO III – Modelo de rotina utilizada em macro VBA para comunicar o Excel com Hysys

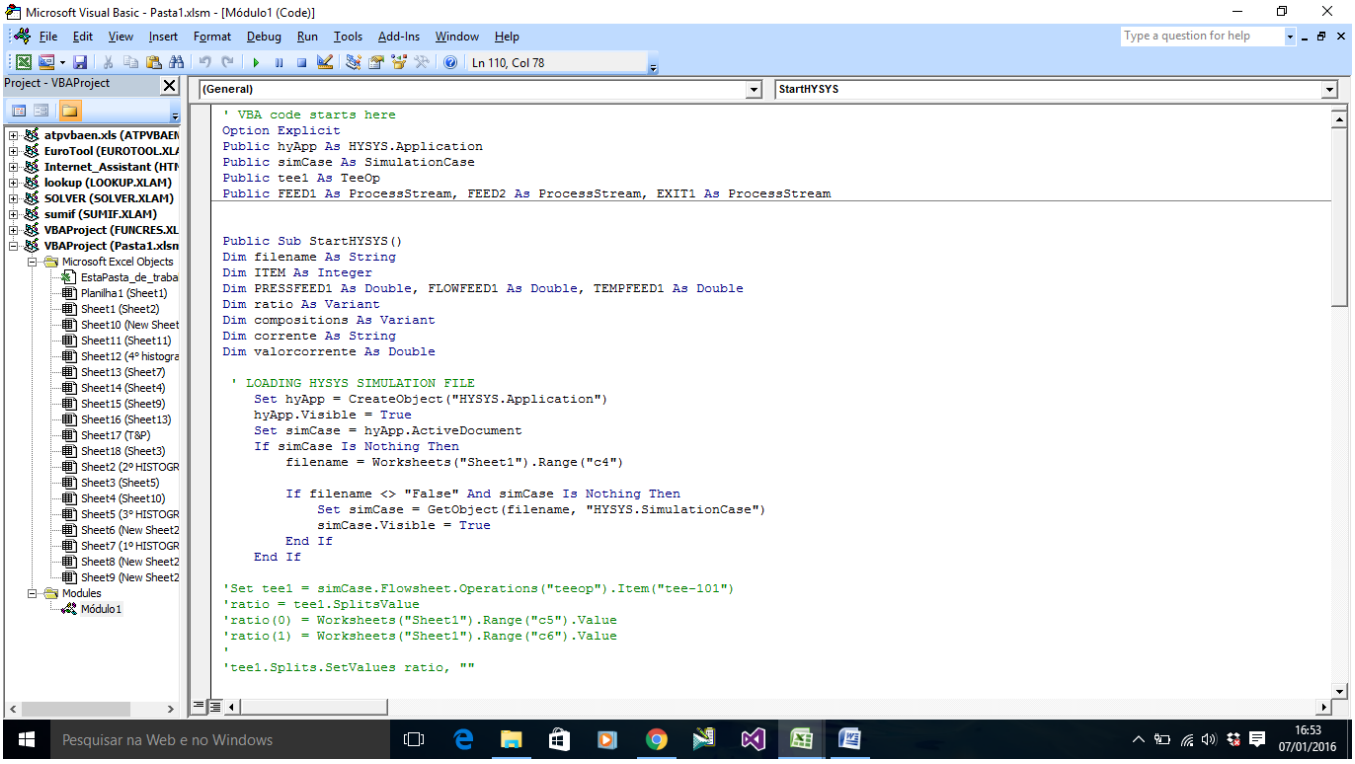

Figura A.1 – Imagem da tela com modelo de código usado em VBA (parte 1).

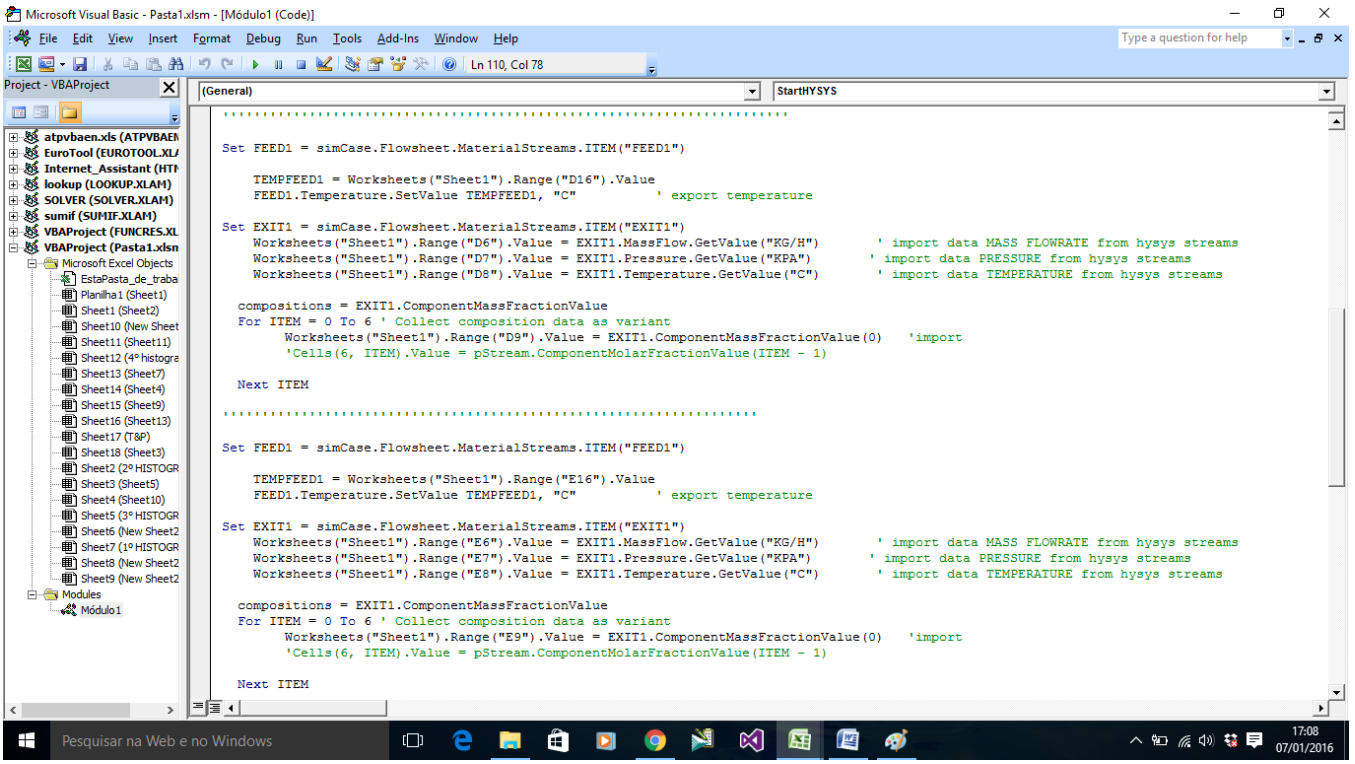

Figura A.2 – Imagem da tela com modelo de código usado em VBA (parte 2).

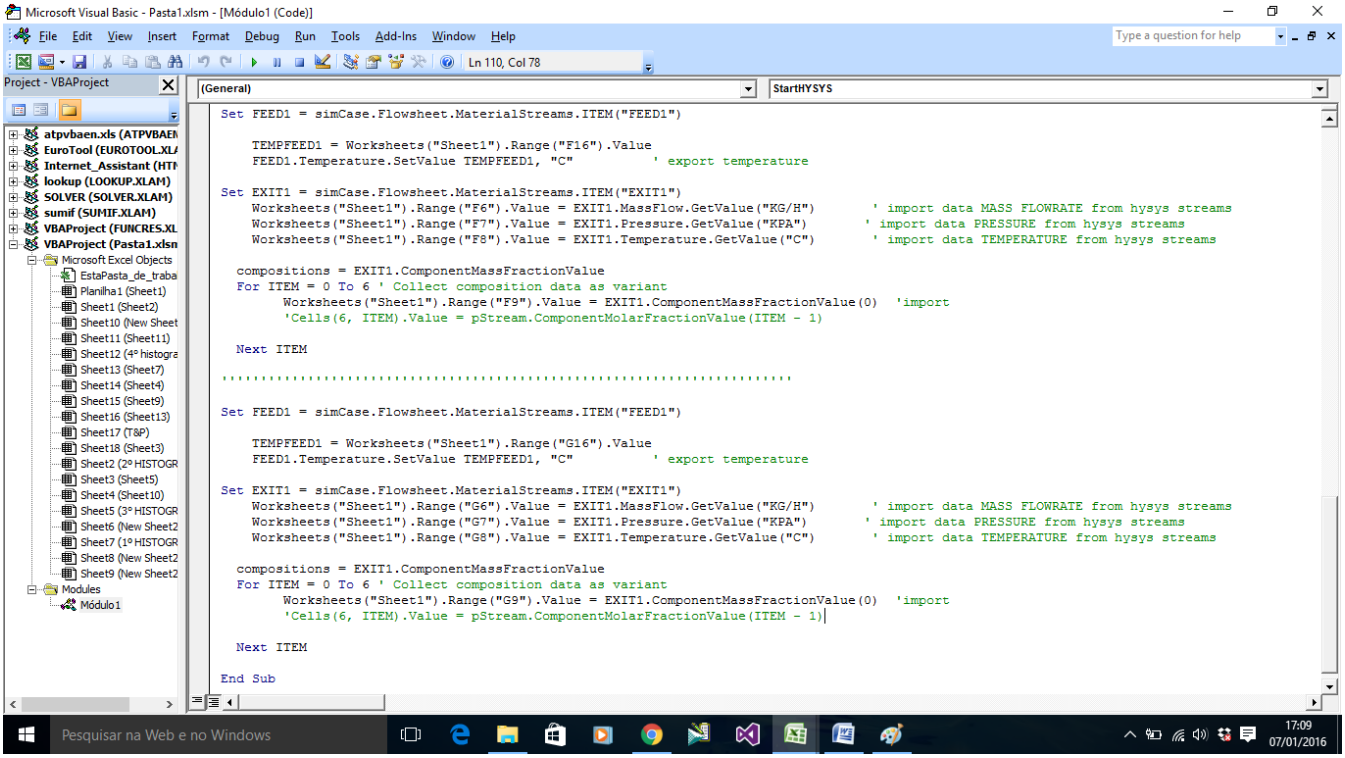

Figura A.3 – Imagem da tela com modelo de código usado em VBA (parte 3).

ANEXO IV – Especificações do Biodiesel

Características	Unidade	Limite
Massa específica a 20°C	kg/m³	850-900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm²/s	3,0-6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	250
Contaminação total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1
Número de cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	14
Índice de acidez	mg KOH/g	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,2
Índice de iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	6

Tabela A.13 – Tabela com as especificações do biodiesel (ANP, 2014).