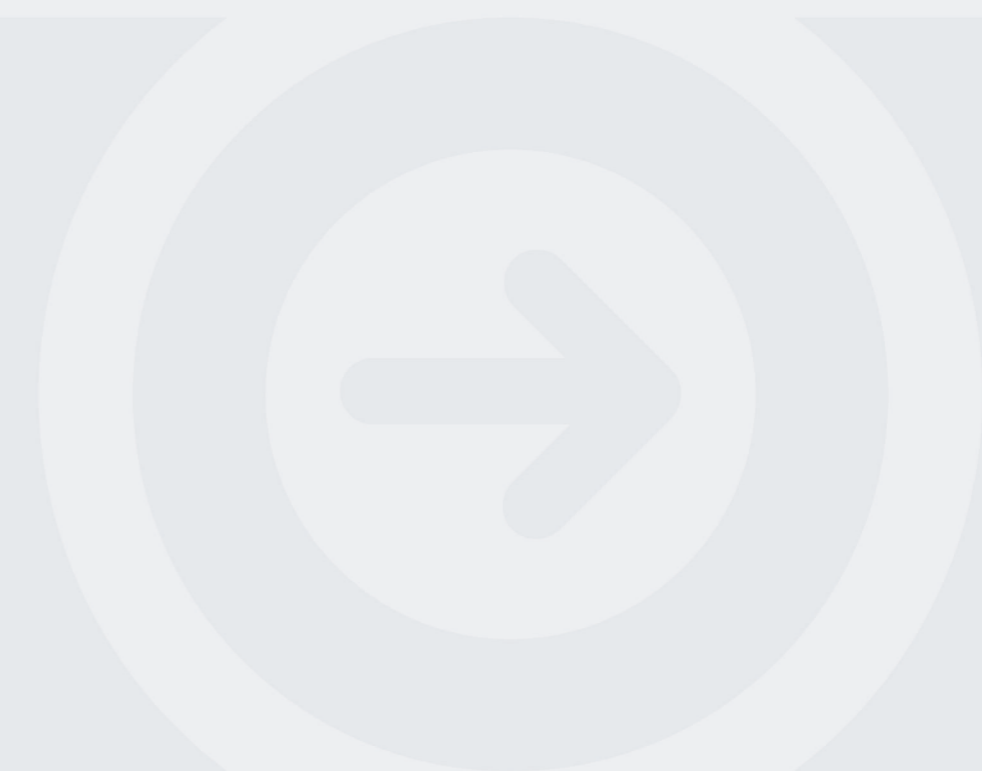


PROJETO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL NUM REATOR ULTRASSÓNICO PELA VIA SUPERCRÍTICA

ANA CARINA PEREIRA BARBOSA

Novembro de 2015



**PROJETO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE
BIODIESEL NUM REATOR ULTRASSÓNICO PELA VIA
SUPERCRÍTICA**

Ana Carina Pereira Barbosa

Dissertação submetida para a obtenção do grau de Mestre em
Energias Sustentáveis

Instituto Superior de Engenharia do Porto
Departamento de Engenharia Mecânica

1 de dezembro de 2015

Relatório da Unidade Curricular de Dissertação/Projecto/Estágio do 2º ano do Mestrado
em Energias Sustentáveis

Candidato: Ana Carina Pereira Barbosa, Nº 1090710, 1090710@isep.ipp.pt

Orientação Científica: Doutora Nídia de Sá Caetano, nsc@isep.ipp.pt

Supervisão: Doutora Vera Maria Machado Ribeiro, veraribeiro@incbio.com

Empresa: Incalculável, Unipessoal, Lda

Mestrado em Energias Sustentáveis
Departamento de Engenharia Mecânica



1 de dezembro de 2015

Agradecimentos

A realização desta tese de mestrado não seria possível sem as inúmeras pessoas que souberam, no melhor momento, me incentivar e orientar. Apesar de ser um trabalho de investigação pessoal, não posso deixar de sentir que é um projeto de todos os que me foram próximos nesta jornada. Os agradecimentos foram muitos ao longo deste trabalho, mas deixo-os agora por escrito.

Às minhas orientadoras de estágio, Dr.^a Nídia Caetano e Dr.^a Vera Ribeiro, por todo o apoio científico, disponibilidade, questões pertinentes e revisões.

Ao CEO da INCBIO, Sr. José Marques, por me ter recebido nas suas instalações de forma tão inclusiva e amável, disponibilizando todos os meios de que necessitei.

Ao pessoal das “ilhas” da INCBIO, por todo o incentivo, apoio e, essencialmente, animação com que preencheram os meus dias durante o estágio. Agradeço especialmente à Ana, à Isabel, à Filipa, ao Tiago, ao Ricardo e ao Diogo por me auxiliarem nas diversas tarefas que me foram incumbidas.

E porque sem nada na minha vida seria possível sem eles, agradeço profundamente à minha família. À minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão Gonçalo por toda a compreensão, diversão e carinho constante. Em especial ao meu avô que me proporcionou uma boa educação e à minha avó que sempre me acompanha e protege.

Por último, ao Vítor por toda a cumplicidade, paciência e perspetiva, e acima de tudo felicidade.

Resumo

A concretização deste estágio na INCBIO teve como principal objetivo o projeto e dimensionamento de uma unidade de produção de biodiesel por transesterificação não-catalítica num reator ultrassónico com condições supercríticas de pressão e temperatura.

Com vista à concretização do trabalho, iniciou-se a realização do estudo do estado da arte relativo à produção de biodiesel, com particular enfoque na produção de biodiesel por via catalítica e por via supercrítica e na produção de biodiesel com uso de tecnologia ultrassónica. Conclui-se que nenhum estudo contempla a combinação simultânea da produção de biodiesel por via supercrítica através da tecnologia ultrassónica. Este estudo do estado da arte permitiu ainda definir as condições de temperatura, pressão e rácio mássico (250 °C, 95 bar e 1:1 respetivamente) a considerar no projeto da unidade de produção de biodiesel deste trabalho.

Com base no estudo do estado da arte efetuado e com base nas características da matéria procedeu-se à definição do processo de produção de biodiesel. Para a definição do processo começou-se por elaborar o diagrama de blocos do processo (BFD) e o diagrama de fluxo do processo (PFD). Com base nos diagramas e na composição da matéria-prima, procedeu-se à quantificação dos reagentes (metanol) com base na estequiometria das reações envolvidas e ao cálculo do balanço de massa. O balanço de massa foi calculado com base na estequiometria das reações envolvidas e foi também calculado através do *software* de simulação ASPEN PLUS. Após o cálculo do balanço de massa elaborou-se o diagrama de tubulação e instrumentação (P&ID), que contém todos os equipamentos, válvulas, instrumentação e tubagens existentes na unidade.

Após a definição do processo e cálculo do balanço de massa procedeu-se ao dimensionamento mecânico e cálculo hidráulico dos tanques, tubagem, bombas, permutador de calor, reator ultrassónico, válvulas de controlo e instrumentação de acordo com as normas ASME. Nesta fase do trabalho foram consultados diversos fornecedores possíveis para a compra de todo o material necessário.

O dimensionamento mecânico e cálculo hidráulico efetuados permitiram, entre outras informações relevantes, obter as dimensões necessárias à construção do *layout* e à elaboração do desenho 3D.

Com os resultados obtidos e desenhos elaborados, é possível avançar com a construção da unidade, pelo que pode-se inferir que o objetivo de projetar uma unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico com condições supercríticas foi alcançado.

Por fim, efetuou-se uma análise económica detalhada que possibilita a comparação de uma unidade de produção de biodiesel por via catalítica (unidade de produção da INCBIO) com a unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico com condições supercríticas (unidade projetada neste trabalho). Por questões de confidencialidade, não foram revelados maior parte dos resultados da análise económica efetuada. No entanto, conclui-se que os custos de construção da unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico com condições supercríticas são mais baixos cerca de 35 a 40%, quando comparados com os custos de construção da unidade de produção de biodiesel por via catalítica, evidenciando assim que a combinação em simultâneo das condições supercríticas com a tecnologia ultrassónica possibilita a diminuição dos custos de produção.

Palavras-Chave

Biodiesel, PFAD, Metanol, Transesterificação, Reator Ultrassónico, Condições Supercrítica

Abstract

The main goal of this traineeship in INCBIO is the project of a biodiesel production unit in an ultrasonic reactor with supercritical conditions.

This traineeship started with the study of the state of the art concerning the biodiesel production, with particular focus on the biodiesel production in supercritical conditions and the biodiesel production by ultrasonic technology. It was found that there are no studies that contemplates the simultaneous combination of biodiesel production in supercritical conditions by ultrasonic technology. This study of the state of the art also allows the definition of the conditions of temperature, pressure and mass ratio of PFAD/methanol (250°C, 95 bar and 1:1 respectively) to be consider in this work.

Based on the study of the state of the art and on the feedstock characteristics, the process for the biodiesel production unit was defined. The process definition started with the elaboration of the block flow diagram (BFD) and the process flow diagram (PFD). The quantification of the reactants (methanol) based on the stoichiometry of the involved reactions and the calculation of the mass balance was carried out based on the flow diagrams and on the feedstock composition. The mass balance was calculated based on the stoichiometry of the involved reactions and was also calculated using the ASPEN PLUS simulation *software*. After the mass balance calculations the piping and instrumentation diagram (P&ID) was made. The P&ID contains all equipments, valves, instrumentation and pipes present in the unit.

After the process definition and the mass balance calculations, the mechanical design and the hydraulic calculations of tanks, piping, pumps, heat exchanger, ultrasonic reactor, control valves and instrumentation was carried out according to ASME Codes. At this stage of the work several suppliers were consulted for the purchase of all the necessary materials.

The mechanical design and hydraulic calculation allowed to obtain the dimensions necessary to develop the unit *layout* and the 3D design.

Considering the results and the engineering drawings achieved at this point it is possible go forward with the construction. For that reason it can be conclude that the main goal of this work, which is the design of a biodiesel production unit in an ultrasonic reactor with supercritical conditions, has been reached.

Lastly, a detailed economic analysis was performed to compare the biodiesel production unit by homogeneous catalytic transesterification (INCBIO production unit) with the biodiesel production unit in an ultrasonic reactor with supercritical conditions (unit projected in this work). Most of the results of the economic analysis were not disclosed for confidentiality reasons. It is concluded that the construction costs of biodiesel production unit in an ultrasonic reactor with supercritical conditions are 35 to 40% lower than the construction cost of biodiesel production unit by catalytic transesterification, which shows that the simultaneously combination of supercritical conditions with ultrasonic technology enables the reduction of production costs.

Keywords

Biodiesel, PFAD, Methanol, Transesterification, Ultrasonic Reactor, Supercritical Conditions

Índice

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	X
ÍNDICE	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
NOMENCLATURA	XIX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO	3
1.2. OBJETIVOS	5
1.3. CALENDARIZAÇÃO	6
1.4. ESTRUTURA DA TESE	7
2. ESTADO DA ARTE	9
2.1. BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL.....	10
2.2. FONTES DE MATÉRIA-PRIMA	12
2.3. PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA.....	15
2.4. TRANSESTERIFICAÇÃO.....	18
2.5. CUSTOS DE PRODUÇÃO	34
2.6. CONCLUSÕES	36
3. PROJETO E DIMENSIONAMENTO DA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	41
3.1. DEFINIÇÃO DO PROCESSO.....	42
3.2. DIMENSIONAMENTO DO PROCESSO.....	47
3.3. PROJETO E CONSTRUÇÃO MECÂNICA	56
4. ANÁLISE ECONÓMICA DAS UNIDADES DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	67
4.1. INSTALAÇÃO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÉNEA .	69
4.2. UNIDADE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO DE PFAD COM METANOL NUM REATOR ULTRASSÓNICO PELA VIA SUPERCRÍTICA	71
4.3. ANÁLISE COMPARATIVA DAS UNIDADES DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	72
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPETIVAS FUTURAS	75
5.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
5.2. PERSPETIVAS FUTURAS	80
REFERÊNCIAS DOCUMENTAIS	82

ANEXO A. DIAGRAMAS	91
A.1. BFD.....	92
A.2. PFD	93
A.3. P&ID.....	94
ANEXO B. BALANÇOS DE MASSA.....	95
B.1. MASSA DE METANOL NECESSÁRIA	95
B.2. CÁLCULOS DO BALANÇO DE MASSA COM BASE NA ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES.....	96
B.3. BALANÇO DE MASSA COM O <i>SOFTWARE</i> DE SIMULAÇÃO ASPEN PLUS	97
ANEXO C. DIMENSIONAMENTO.....	99
C.1. DIMENSIONAMENTO DOS TANQUES 800T01 E 800T02.....	99
C.2. DIMENSIONAMENTO DA TUBAGEM.....	101
C.3. PERDAS DE CARGA	103
ANEXO D. DESENHOS.....	104
D.1. TANQUE 800T01	105
D.2. TANQUE 800T02.....	106
D.3. CAIXA 800UB01 COM O REATOR ULTRASSÓNICO 800A01	107
D.4. INSTALAÇÃO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL NUM REATOR ULTRASSÓNICO PELA VIA SUPERCRÍTICA	108

Índice de Figuras

Figura 1 – Produção europeia de oleaginosas (milhões de toneladas) [9]	12
Figura 2 – Produção mundial de oleaginosas (milhões de toneladas) [10]	12
Figura 3 – Comparação do rendimento de óleos vegetais mais comuns por hectare [13]	13
Figura 4 – Diagrama de estados: sólido, gasoso, líquido e supercrítico.....	19
Figura 5 - Efeito do tempo de reação no rendimento em FAME a 360 °C e 30:1 (álcool:óleo) [40]	23
Figura 6 - Efeito do rácio molar de metanol para óleo no rendimento em FAME [40]	23
Figura 7 - Interação do efeito do rácio molar no rendimento em FAME com A) tempo de reação e B) temperatura [49]	26
Figura 8 - Interação do efeito da temperatura e tempo de reação no rendimento em FAME [50]...	26
Figura 9 - Dependência do ponto crítico de pressão da massa molecular [51]	27
Figura 10 - Dependência do ponto crítico de temperatura da massa molecular [51]	27
Figura 11 - Evolução da concentração de FAME de ácidos gordos saturados, MUFA (ácidos gordos monoinsaturados) e PUFA (ácidos gordos polinsaturados) ao longo do tempo de reação [67]30	30
Figura 12 – Distribuição dos custos de produção de biodiesel por transesterificação [24].....	34
Figura 13 – Distribuição do consumo de energia nas etapas de produção de biodiesel por transesterificação [24]	34
Figura 14 – Resumo das características expostas pela literatura acerca da produção de biodiesel por transesterificação.....	39
Figura 15 – Esquema das etapas da unidade de produção de biodiesel por transesterificação catalítica da INCBIO	42
Figura 16 - Esquema das etapas da unidade de produção de biodiesel por transesterificação pela via supercrítica num reator ultrassónico da INCBIO	43
Figura 17 – Esquema das etapas conjuntas da separação de FAME e glicerol das unidades de produção de biodiesel (catalítica e supercrítica) da INCBIO	44
Figura 18 – Esquema do diagrama básico do processo.....	45
Figura 19 – Diagrama de fluxo do processo da unidade	46
Figura 20 – Esquema do processo no <i>software</i> de simulação ASPEN PLUS.....	50
Figura 21 – Esboço representativo do P&ID da produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica	53
Figura 22 – Tanque 800T01	57
Figura 23 – Tanque 800T02	57
Figura 24 – Permutador 800HE01	60
Figura 25 – Reator ultrassónico 800A01.....	61
Figura 26 – Caixa do reator ultrassónico 800UB01	61
Figura 27 – Esquema do <i>layout</i> da instalação	64
Figura 28 – Esquema do desenho 3D da instalação de produção de biodiesel pela via supercrítica 65	65

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Duração das atividades.....	6
Tabela 2 – Comparação de algumas características químicas e HHV entre biodiesel e diesel [2] ..	10
Tabela 3 - Fontes de matéria-prima estudadas para a produção de biodiesel [8].....	12
Tabela 4 – Composição de ácidos gordos dos óleos de colza, girassol, palma e soja [11]	14
Tabela 5 – Comparação de rendimentos de conversão dos diferentes métodos [26].....	20
Tabela 6 - Estudos citados por <i>Olivares-Carrillo & Quesada-Medina</i> sobre a decomposição de FAME a partir de alguns ácidos gordos [45]	25
Tabela 7 – Resumo de alguns estudos reportados na literatura sobre a produção de biodiesel com metanol em condições supercríticas	28
Tabela 8 – Resumo de alguns estudos reportados acerca da produção de biodiesel em reatores ultrassônicos.....	33
Tabela 9 – Condições para a unidade de produção de biodiesel num reator ultrassônico pela via supercrítica nas instalações da INCBIO.....	44
Tabela 10 – Composição e propriedades do PFAD	47
Tabela 11 – Massa de metanol necessária para a transesterificação e para a esterificação de ácido palmítico e de ácido oleico.....	48
Tabela 12 - Massa molecular e densidade de palmitato de metilo, oleato de metilo e glicerol	49
Tabela 13 – Estimativa do balanço de massa das reações de esterificação e de transesterificação .	49
Tabela 14 - Propriedades do PFAD, do metanol e da mistura dos dois reagentes	51
Tabela 15 - Propriedades da mistura depois da bomba (800P03) e do permutador (800HE01)	51
Tabela 16 - Propriedades do fluido à saída do reator ultrassônico.....	52
Tabela 17 – Composição do fluido à saída do reator ultrassônico dada pelo ASPEN PLUS	52
Tabela 18 - Dimensionamento dos tanques 800T01 e 800T02	57
Tabela 19 – Especificações da tubagem.....	58
Tabela 20 – Especificações das bombas 800P01, 800P02 e 800P03	59
Tabela 21 – Especificações do permutador 800HE01.....	60
Tabela 22 – Especificações do reator ultrassônico 800A01	61
Tabela 23 – Dimensionamento da caixa do reator ultrassônico 800UB01	61
Tabela 24 – Especificações das válvulas de controlo do tipo XSV, TCV e PCV	62
Tabela 25 – Especificações da instrumentação do tipo LS, PT, TT e LT	63
Tabela 26 - Estimativa percentual de custos com as unidades de pré-tratamento.....	69
Tabela 27 – Estimativa percentual total dos custos da instalação de produção de biodiesel por transesterificação catalítica	70
Tabela 28 – Lista de material da unidade de produção de biodiesel pela via supercrítica	71
Tabela 29 – Estimativa percentual de custos com a unidade de transesterificação supercrítica	71
Tabela 30 – Estimativa do aumento de custos da instalação supercrítica com 1000 kg h ⁻¹ de PFAD	72

Nomenclatura

%	–	Porcentagem
°C	–	Unidade de temperatura
μ	–	Viscosidade dinâmica
atm	–	Unidade de pressão atmosférica
bar	–	Unidade de pressão
c	–	Corrosão
cP	–	Unidade de viscosidade dinâmica
Cp	–	Calor específico
D_e	–	Diâmetro exterior
$D_{e(n)}$	–	Diâmetro exterior normalizado
D_i	–	Diâmetro interior
$D_{i(n)}$	–	Diâmetro interior normalizado
e	–	Espessura
E	–	<i>Weld joint efficiency</i>
e_{\min}	–	Espessura mínima
g mol^{-1}	–	Unidade de massa molecular
H_b	–	Altura da bomba
he	–	Altura de elevação
J_f	–	Perda de carga em linha
J_L	–	Perda de carga localizada

k	–	Condutividade térmica
kg	–	Unidade de massa
kg h ⁻¹	–	Unidade de caudal mássico
kg m ⁻³	–	Unidade de densidade
kHz	–	Unidade de frequência
kJ (kmol K) ⁻¹	–	Unidade de calor específico
kW	–	Unidade de potência
m s ⁻¹	–	Unidade de velocidade
m/m	–	Concentração mássica, %
m ³	–	Unidade de volume
m ³ h ⁻¹	–	Unidade de caudal volúmico
mA	–	Unidade de intensidade de corrente
min	–	Unidade de tempo
MJ kg ⁻¹	–	Unidade de poder calorífico superior
mm	–	Unidade de comprimento
mol	–	Unidade de quantidade molar
P	–	Pressão
P _{design}	–	Pressão de <i>design</i>
P _v		Pressão de vapor
Q	–	Caudal
r	–	Rugosidade

Re	–	<i>Reynolds</i>
R _i	–	Raio interior
S	–	<i>Allowable stress</i>
T	–	Temperatura
ton/ha	–	Unidade de rendimento de tonelada por hectare
V	–	Volume
v	–	Velocidade
v/v	–	Concentração volúmica, %
v _{rec}	–	Velocidade recomendada
W (m K) ⁻¹	–	Unidade de condutividade Térmica
α	–	Coefficiente estequiométrico

Abreviaturas e siglas

AISI	–	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASME	–	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
ASTM	–	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATEX	–	<i>Appareils destinés à être utilisés en Atmosphères Explosibles</i>
BFD	–	<i>Basic Flow Diagram</i>
BPVC	–	<i>Boiler and Pressure Vessel Code</i>
CFPP	–	<i>Cold Filter Plugging Point</i>
CO ₂	–	Dióxido de Carbono
CV	–	<i>Check Valve</i>
DG	–	Diglicerídeos
DN	–	Diâmetro Nominal
EN	–	<i>European Standard</i>
FAME	–	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
FCV	–	<i>Flow Control Valve</i>
FFA	–	<i>Free Fatty Acids</i>
FL	–	Fosfolípidos
FT	–	<i>Flow Transmitter</i>
HE	–	<i>Heat Exchanger</i>
HHV	–	<i>High Heating Value</i>
I&D	–	Investigação e Desenvolvimento

- IP – *Ingress Protection Rating*
- ISO – *International Organization for Standardization*
- KOH – Hidróxido de Potássio
- LS – *Level Switch*
- LT – *Level Transmitter*
- MG – Monoglicérides
- MUFA – *Monounsaturated Fatty Acids*
- N₂O – Óxido Nitroso
- NaOH – Hidróxido de Sódio
- NPS – *Nominal Pipe Size*
- P&ID – *Piping & Instrumentation Diagram*
- PCV – *Pressure Control Valve*
- PFAD – *Palm Fatty Acid Distillate*
- PFD – *Process Flow Diagram*
- PI – *Pressure Indicator*
- PRV – *Pressure Reduction Valve*
- PSV – *Pressure Safety Valve*
- PT – *Pressure Transmitter*
- PUFA – *Polyunsaturated Fatty Acids*
- PVC – Policloreto de vinila
- PVV – *Pressure Vacuum Valve*

- RV – *Relief Valve*
- SCM – *Supercritic Method*
- SO₂ – Dióxido de enxofre
- TCV – *Temperature Control valve*
- TEMA – *Tubular Exchangers Manufacturers Association*
- TG – Trigilcerídeos
- TT – *Temperature Transmitter*
- XSV – *On-off Solenoid Valve*

1. Introdução

O crescimento exponencial das necessidades energéticas e a exploração intensiva dos recursos fósseis que dominam o mercado dos combustíveis exigem a adoção de alternativas que garantam a sustentabilidade do sistema energético. A exaustão das jazidas de petróleo e a concentração elevada de emissões de gases de combustão vão resultar na limitação da exploração dos recursos fósseis no futuro.

O esgotamento e consequente inviabilidade da utilização das reservas de carvão, petróleo e gás natural e a constante oscilação de preços dos seus produtos não permitem que a sociedade continue a depender do fornecimento de energia destas fontes. Com efeito, o desenvolvimento na área dos recursos renováveis prova que essa dependência pode ser suprimida e que é possível implementar um sistema de gestão de energia mais sustentável e diversificado.

A preferência pelas energias renováveis em detrimento às de origem fóssil traz grandes vantagens, pois além de diminuir significativamente o impacto no meio ambiente e a importação de energia, incrementa a competitividade industrial e promove o desenvolvimento económico.

Ao longo dos tempos, o diesel ocupou um lugar de destaque na lista dos combustíveis mais requisitados no setor industrial e no setor dos transportes. O seu alargado uso em máquinas de combustão é responsável por uma grande parte das emissões de poluentes, principalmente a partir dos veículos rodoviários.

No atual contexto energético, um combustível substituto do diesel tem de garantir viabilidade técnica, ser economicamente competitivo e de origem renovável e estar disponível. O desenvolvimento na área dos biocombustíveis, com origem em fontes orgânicas não-fósseis, permitiu a síntese de biodiesel cujas características são semelhantes às do diesel. A substituição do diesel pelo biodiesel é então uma alternativa sustentável capaz de satisfazer as necessidades energéticas, especialmente nos motores de combustão.

A utilização de biodiesel nos motores Diesel conduz à produção de menores emissões gasosas e particuladas face à utilização do diesel. Na atualidade utiliza-se a mistura destes dois combustíveis, onde o biodiesel representa entre 5 a 10 % (% v/v) da composição total. Uma representação mais significativa do biodiesel nos combustíveis automóveis é uma das metas do programa EUROPA 2020. O EUROPA 2020 é um plano estratégico a dez anos da União Europeia a favor de um crescimento inteligente, sustentável e inclusivo. Os macro objetivos principais da estratégia para a sustentabilidade são a redução das emissões de gases de efeito de estufa em 20 %, a obtenção de 20 % da energia a partir de fontes renováveis e o aumento em 20 % da eficiência energética.

Apesar das vantagens que os combustíveis renováveis apresentam, a sua utilização ainda é preterida pelos combustíveis fósseis. A principal razão desta realidade deve-se ao maior custo de produção associado aos biocombustíveis que incluem o biodiesel. Vários estudos acerca de métodos produtivos têm sido levados a cabo por investigadores na última década, no entanto grande parte resume-se à produção à escala laboratorial. O *scale-up* para o nível industrial de métodos inovadores e mais eficientes deve ser incentivado de modo a promover a competitividade do biodiesel no mercado dos combustíveis.

Atualmente, o biodiesel ainda apresenta preço superior ao diesel, o que dificulta a sua consolidação no mercado. A consciência das preocupações ambientais e o fator crítico económico potencializam o desenvolvimento das tecnologias produtivas de biodiesel, assim como a exploração das matérias-primas para a sua produção, com o intuito de otimizar e reduzir os custos de produção a fim de tornar este combustível mais competitivo.

1.1. Enquadramento e motivação

A presente tese de mestrado foi desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Projecto/Estágio do Mestrado em Energias Sustentáveis, com vista à obtenção do grau de Mestre em Energias Sustentáveis pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto.

O estágio desenvolveu-se na empresa Incalculável, Lda. no período de 03-03-2015 a 31-10-2015 com o tema: Projeto de Unidade de Produção de Biodiesel num Reator Ultrassónico pela Via Supercrítica.

A empresa Incalculável, Lda. nasceu em 2006 com a atividade de projeto e construção de unidades domésticas de produção de biodiesel. Desde então, a empresa cresceu continuamente e desde 2008 desenvolve a sua atividade na área de projeto e construção de unidades automatizadas de produção de biodiesel de grande escala com a integração de tecnologia ultrassónica no processo de produção. Dado o seu crescimento e reconhecimento nacional e internacional, a Incalculável, Lda. registou a marca INCBIO, nome pelo qual é conhecida.

A INCBIO é pioneira na utilização de tecnologia ultrassónica na produção de biodiesel e espera-se que esta tecnologia revolucione a indústria do biodiesel nos próximos anos. No seu portfólio a INCBIO conta com diversos projetos desenvolvidos em países como Portugal, Noruega, Tunísia e Colômbia. Atualmente a INCBIO encontra-se a desenvolver vários projetos, sendo estes em Portugal, Grécia, Colômbia, Israel, entre outros.

Um dos projetos em desenvolvimento em Portugal é a construção de uma unidade de produção de Biodiesel da própria INCBIO nas suas instalações na Maia. Esta unidade de produção usará tecnologia ultrassónica e será capaz de processar qualquer tipo de matéria-prima com rendimentos superiores aos especificados nas normas de qualidade do biodiesel.

A construção desta unidade de produção de biodiesel da INCBIO tem os seguintes objetivos:

- Unidade de produção de biodiesel à escala real passível de ser visitada por clientes e/ou potenciais clientes
- Dotar a equipa de engenharia da INCBIO de meios que possibilitem a resolução de problemas e otimização do seu trabalho de projeto e construção

- Dispor de uma equipa de engenharia da INCBIO de meios para a realização de Investigação e Desenvolvimento (I&D) do processo produtivo com vista à otimização e/ou desenvolvimento de novos processos
- Desenvolvimento e crescimento económico da INCBIO

A unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica projetada no âmbito deste estágio será integrada na unidade de produção de biodiesel da INCBIO.

Mantendo o seu estatuto de pioneira neste sector, a INCBIO mantém um investimento contínuo em I&D, com vista ao desenvolvendo de tecnologias e de métodos de produção inovadores e com vista ao aumento da sustentabilidade do processo produtivo de biodiesel. Neste contexto, o trabalho desenvolvido neste estágio é motivado pelo investimento constante em I&D pela INCBIO.

Após uma análise do estado da arte relativamente à produção de biodiesel (apresentado no capítulo 2 desta tese), verificou-se que a produção de biodiesel pode ser feita com recurso à tecnologia ultrassónica (tecnologia usada pela INCBIO) e também com recurso a condições supercríticas. No entanto, não existe nenhum estudo ou unidade industrial que utilize em simultâneo a tecnologia ultrassónica com condições supercríticas na produção de biodiesel. Assim, considerando individualmente os altos rendimentos da tecnologia ultrassónica e das condições supercríticas obtidos na produção de biodiesel, considera-se que a sua utilização simultânea poderá conduzir a rendimentos ainda mais elevados.

Neste contexto, a realização deste trabalho é também motivada pelo potencial que a utilização em simultâneo de tecnologia ultrassónica com condições supercríticas apresenta e que ainda não foi investigado. Acresce ainda o facto de que a utilização em simultâneo de tecnologia ultrassónica com condições supercríticas poderá implicar a redução dos custos de produção, sem prejuízo do rendimento do processo produtivo.

1.2. Objetivos

Considerando as motivações referidas, o trabalho desenvolvido no âmbito deste estágio tem como objetivo principal o projeto de uma unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico com condições supercríticas.

Para além da combinação simultânea da tecnologia ultrassónica com condições supercríticas, pretende-se que a unidade de produção de biodiesel projetada possibilite ainda:

- Utilização de qualquer tipo de matéria-prima, incluindo matéria-prima até 100% de ácidos gordos livres (FFA)
- Diminuição dos custos de produção
- Tornar o processo de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica viável à escala industrial

Com vista à concretização do objetivo principal deste estágio, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Estudo acerca das matérias-primas utilizadas, pré-tratamentos necessários e reações envolvidas na produção de biodiesel.
- Estudo do estado da arte relativo à produção de biodiesel: produção de biodiesel por via catalítica (uso de catalisadores), por via supercrítica e através da tecnologia ultrassónica
- Definição do processo de produção de biodiesel da unidade a ser projetada: desenho do diagrama de processo (PFD) e diagrama de tubulação e instrumentação (P&ID)
- Dimensionamento da unidade de produção de biodiesel: cálculo dos balanços de massa; simulação do processo em ASPEN PLUS; dimensionamentos dos equipamentos da unidade; dimensionamento das tubagens
- Desenhos de projeto
- Consulta de fornecedores para a compra dos materiais e equipamentos
- Desenho 3D da unidade projetada
- Análise Económica: comparação entre os custos de produção inerentes à unidade projetada neste estágio e os custos de uma unidade de produção de biodiesel com tecnologia ultrassónica, que é a tecnologia atualmente comercializada pela INCBIO

1.3. Calendarização

No seguimento da realização dos objetivos enunciados anteriormente definiu-se a calendarização das atividades necessárias ao projeto representada na Tabela 1.

Tabela 1 – Duração das atividades

Estado de arte	3 Março	27 Março
Produção de Biodiesel	3 Março	27 Março
Revisão Bibliográfica	16 Março	27 Março
Relatório preliminar	16 Março	31 Março
Estudo do Processo	1 Abril	15 Maio
Definição do processo	1 Abril	21 Abril
Dimensionamento	27 Abril	15 Maio
Projeto da Unidade	18 Maio	30 Outubro
Dimensionamento mecânico	18 Maio	12 Junho
Consulta Fornecedores	1 Junho	30 Outubro
Receção de material	1 Junho	30 Outubro
Análise Económica	20 Setembro	9 Outubro
Orçamento	20 Setembro	25 Setembro
Comparação com convencional	28 Setembro	9 Outubro
Relatório final	5 Outubro	30 Outubro

1.4. Estrutura da tese

No capítulo 1 faz-se uma introdução acerca do biodiesel. De seguida faz-se o enquadramento e descrevem-se as motivações para a realização deste trabalho. Além disso, referem-se ainda os objetivos definidos para a realização do trabalho. Por fim descreve-se a calendarização do estágio e a estrutura desta tese.

No capítulo 2 faz-se o resumo da pesquisa do estado da arte relativa à produção de biodiesel.

O capítulo 3 reúne a definição do processo de produção de biodiesel, o dimensionamento de toda a unidade (balanços de massa e energia, dimensionamento de equipamentos e tubagens) e do processo e os desenhos de projeto.

No capítulo 4 é efetuada uma análise económica onde se comparam os custos de produção de uma unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico com condições supercríticas com os de uma unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico por transesterificação catalítica homogénea.

Por último, o capítulo 5 reúne as principais conclusões deste trabalho e contribuições do estudo para desenvolvimentos futuros.

2. Estado da Arte

O presente capítulo apresenta os principais intervenientes na produção de biodiesel: as fontes de matéria-prima, as reações envolvidas na conversão do óleo em biodiesel, as tecnologias de produção de biodiesel e as novas metodologias que proporcionam a evolução do processo produtivo. Será dada especial atenção à transesterificação com metanol em condições supercríticas e à tecnologia ultrassónica, resultando numa revisão bibliográfica dos estudos feitos na última década.

2.1. Biodiesel como combustível

As necessidades energéticas continuam a aumentar e o consumo de energia atinge valores que os recursos energéticos fósseis não conseguem acompanhar. A forma mais sustentável, seja energética ou económica, de cobrir tais necessidades é a utilização de combustíveis alternativos e renováveis, como é o caso dos biocombustíveis.

Os biocombustíveis são os combustíveis derivados de fontes orgânicas não fósseis. Os biocombustíveis apresentam vantagens como a sustentabilidade, a redução da dependência energética em relação aos combustíveis fósseis, a redução das emissões de gases com efeito de estufa, o desenvolvimento económico regional e a segurança do aprovisionamento local [1].

Nos países desenvolvidos há uma tendência crescente no desenvolvimento de tecnologias modernas e eficientes para a produção de biocombustíveis com um custo/benefício competitivo face aos combustíveis fósseis [2]. São exemplo de biocombustíveis o biodiesel, os CDR (combustíveis derivados de resíduos), o biogás e o bioetanol. Por possuir características semelhantes às do diesel, o biodiesel tem vindo a ganhar popularidade entre os biocombustíveis.

Comparativamente ao diesel, as principais vantagens do biodiesel são a disponibilidade de matéria-prima, eficiência da combustão, diminuição de poluentes aromáticos e de enxofre [2], número de cetano superior, maior biodegradabilidade [3], redução da dependência de importados de origem petrolífera [4], alto ponto de inflamação, maior capacidade de lubrificação [5], a redução das emissões de dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O) e dióxido de enxofre (SO_2) [6] e menores riscos na utilização, transporte e armazenamento. A Tabela 2 compara algumas características químicas e o poder calorífico superior (HHV) entre diesel e biodiesel.

Tabela 2 – Comparação de algumas características químicas e HHV entre biodiesel e diesel [2]

Propriedades químicas	Biodiesel (ésteres metílicos)	Diesel
Teor de Cinzas (m/m)	0,002 – 0,036 %	0,006 – 0,010 %
Enxofre (m/m)	0,006 – 0,020 %	0,020 – 0,050 %
Aromáticos (v/v)	0 %	28 – 38 %
HHV (MJ kg^{-1})	39,2 – 40,6	45,1 – 45,6

Face a outros biocombustíveis, o biodiesel é o único combustível alternativo cuja mistura com diesel pode ser utilizada em motores Diesel sem que seja necessário fazer modificações. Pode ser usado exclusivamente ou em qualquer proporção com o diesel, sendo comum a mistura de 20 % de biodiesel com 80 % de diesel (v/v).

Mundialmente adotou-se uma nomenclatura para identificar a concentração do biodiesel na mistura. Por exemplo, o B20 e B100 são combustíveis com concentração de 20 % e 100 % de biodiesel, respetivamente. No mercado de combustíveis o biodiesel apresenta os níveis de concentração: puro (B100), misturas (B20 – B30), aditivo (B5) e aditivo de lubrificação (B2). O gasóleo à venda na União Europeia tem entre 5 - 7 % de biodiesel na sua composição, uma medida que visa diminuir as emissões de CO₂ decorrentes da circulação automóvel [2].

Normas aplicáveis ao biodiesel

Para efeitos de produção e utilização foram estabelecidas normas de qualidade - ASTM D6751 e EN14214, que definem a classificação e padrões de qualidade [7]. A qualidade do biodiesel como combustível pode ser afetada pela insaturação, estabilidade oxidativa, qualidade de ignição e propriedades a baixas temperaturas, entre outras.

A ASTM D6751 discrimina as especificações do biodiesel com concentração B100, os testes exigidos e precauções a ter no seu armazenamento. Estabelece limites de concentração de diversos componentes no biodiesel como a concentração de enxofre, cinzas, resíduos de carbono, monoglicérides, água, metanol, glicerol, fósforo, sódio, potássio, cálcio e magnésio. As propriedades devem cumprir limites em relação ao ponto de inflamação, viscosidade cinemática, nível de corrosão, índice de cetano, índice de acidez, ponto de névoa, temperatura de destilação e tempo de estabilidade de oxidação.

A EN 14214 apresenta as características relevantes, os requerimentos e métodos de teste para ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) necessários para a definição do produto a ser utilizado como combustível automóvel para motores Diesel com concentração B100. Relativamente aos requisitos aplicáveis, a EN 14214 limita a concentração dos mesmos componentes que a ASTM D6751, exceto as concentrações de cálcio, magnésio e sódio, e acrescenta os limites de concentração de FAME, contaminação, ésteres metílicos de ácido linolénico, ésteres metílicos polinsaturados, diglicérides e triglicérides. Relaciona ainda as propriedades requeridas com o clima – clima temperado e clima ártico, nomeadamente no que diz respeito ao CFPP (temperatura de congelação do biodiesel).

2.2. Fontes de matéria-prima

As principais fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel provêm do óleo extraído das oleaginosas (óleo vegetal), de gordura animal e de resíduos. O óleo vegetal é a principal fonte para a produção de biodiesel. A variedade de fontes de matéria-prima estudadas para a produção de biodiesel encontra-se na Tabela 3.

Relativamente à produção de oleaginosas no mundo, as mais produzidas são a soja, a colza, o algodão, o girassol e o amendoim. O continente americano (Estados Unidos, Canadá, Brasil e Argentina) é o maior produtor de óleo de soja e de colza, enquanto a União Europeia (principalmente a Alemanha) produz óleo de colza e de girassol. A Figura 1 representa um estudo europeu acerca da produção europeia de oleaginosas e a Figura 2 representa um estudo americano acerca da produção mundial de oleaginosas.

Tabela 3 - Fontes de matéria-prima estudadas para a produção de biodiesel [8]

Óleos de origem vegetal	Gordura Animal	Resíduos	Outras origens
Soja	Sebo	Óleo alimentar usado	Algas
Semente de algodão	Banha	Resíduos de ETAR	Microalgas
Girassol	Gordura de aves	Resíduos de indústria de papel	Resíduos florestais
Colza	Gorduras fundidas	Borra de café	Óleo de fungos
Palma	Óleo de peixe	PFAD ^a	
Linhaça			^a Resíduos de óleo de palma refinado

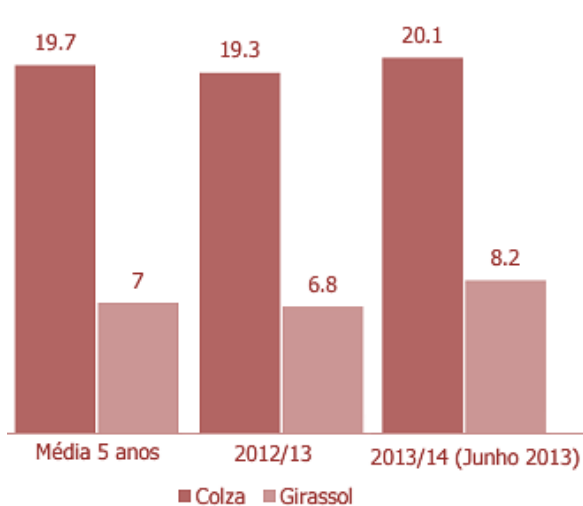


Figura 1 – Produção europeia de oleaginosas (milhões de toneladas) [9]

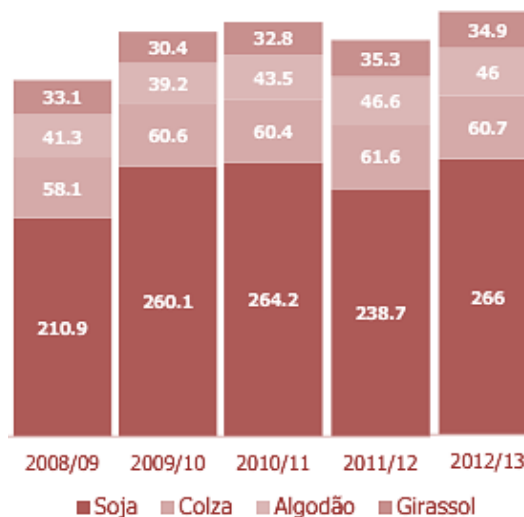


Figura 2 – Produção mundial de oleaginosas (milhões de toneladas) [10]

Apesar de a palma não ser das oleaginosas mais produzidas no mundo, o seu óleo é dos mais utilizados na produção de biodiesel, juntamente com o óleo de soja, o de colza, o de girassol e o de algodão [11]. O custo reduzido do óleo de palma e a grande concentração relativa de óleo são duas das razões da popularidade deste óleo para a produção de biodiesel. A fonte de matéria-prima utilizada na unidade de produção de biodiesel que esta tese explora é o óleo dos resíduos de óleo de palma refinado (PFAD) e, por isso, será dada especial atenção ao óleo de palma neste capítulo.

Óleo de palma

Em comparação com outros óleos de origem vegetal, o óleo de palma tem grande potencial como matéria-prima para a produção de biodiesel. É uma cultura perene, ao contrário de soja e colza, ou seja, consegue sobreviver mais do que um ciclo sazonal, o que possibilita uma produção de óleo ininterrupta e contínua [12]. A cultura de palma tem o maior rendimento de óleo em termos de produção de óleo por hectare de plantação com um fator dez vezes maior do que as produções de óleo de soja, girassol ou colza [13]. A sua produção é dominada pelo continente asiático, mais especificamente Malásia e Indonésia. A Figura 3 compara o rendimento por hectare de plantação dos óleos mais utilizados na produção de biodiesel.

O óleo de palma extraído contém cerca de 20 % de FFA, que se dividem maioritariamente em ácido palmítico e ácido oleico. A extração do óleo de palma produz um óleo residual de destilados de ácidos gordos de óleo de palma (PFAD) que pode conter entre 90 a 100 % de FFA.

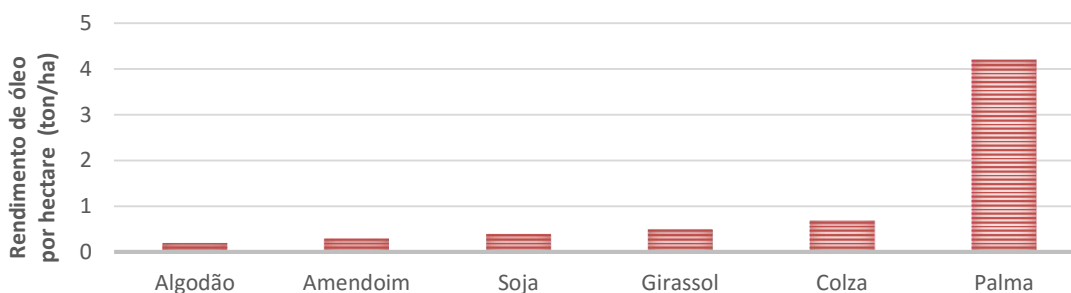


Figura 3 – Comparação do rendimento de óleos vegetais mais comuns por hectare [13]

Composição da matéria-prima

As matérias-primas usadas na produção de biodiesel são compostas essencialmente por triglicerídeos (TG) e ácidos gordos livres (FFA). Os TG são lípidos insolúveis em água compostos por moléculas de três ácidos gordos ligados a uma molécula de glicerol. Os TG são convertidos pela reação de transesterificação [11]. A quebra da ligação da cadeia de carbono dos TG forma os FFA. Os FFA são então ácidos gordos que não se encontram ligados numa molécula de TG e podem ser convertidos pela reação de esterificação a ésteres [14].

Os ácidos gordos dividem-se em dois grandes grupos: ácidos gordos saturados e ácidos gordos insaturados (monoinsaturados e polinsaturados). A diferença entre eles é o tipo de ligação entre os átomos de carbono; os ácidos gordos saturados possuem ligações simples e os insaturados possuem uma ou mais ligações duplas. Os ácidos gordos saturados mais predominantes são o ácido palmítico e o esteárico, enquanto os ácidos oleico e o linoleico dominam os insaturados [15].

O grau de insaturação de ácidos gordos dos óleos influencia a suscetibilidade à deterioração do óleo por oxidação. A Tabela 4 apresenta a composição de ácidos gordos dos óleos de colza, girassol, palma e soja.

Tabela 4 – Composição de ácidos gordos dos óleos de colza, girassol, palma e soja [11]

Fonte	Espécie	Composição de ácidos gordos (%)				
		Palmítico	Palmitoleico	Esteárico	Oleico	Linoleico
Colza	<i>Brassica campestris</i>	3.1	0.2	1.3	56.6	22.4
Girassol	<i>Helianthus annuus</i>	5.2	0.1	3.7	33.7	56.5
Palma	<i>Elaeis guineensis</i>	44.3	-	4.3	39.3	10.0
Soja	<i>Glycine max</i>	10.1	-	4.3	22.3	53.7
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i>	23.0	-	2.3	15.6	55.6

2.3. Pré-tratamento da matéria-prima

A matéria-prima para a produção de biodiesel contém componentes desejáveis como os TG e indesejáveis como os FFA, os fosfolípidos (FL) e outros. O pré-tratamento da matéria-prima permite a conversão/remoção dos componentes indesejáveis.

A qualidade do óleo pode basear-se na concentração de TG e de FFA que este contém. Os óleos utilizados convencionalmente na produção de biodiesel devem apresentar valores de FFA baixos, mas existem alguns, como o óleo de palma, que possuem percentagens grandes de FFA. A composição dos óleos varia, mas grande parte dos óleos extraídos (óleos brutos) possui concentrações consideráveis de FFA. Estes óleos devem ser tratados de modo a reduzir esta concentração, de preferência abaixo de 1 % [16].

O pré-tratamento de óleos brutos consiste num conjunto de operações de pré-tratamento desde a desgomagem (*degumming*), neutralização (*neutralization*), branqueamento (*bleaching*) e desodorização (*deodorization*). A esterificação ácida também pode resultar como pré-tratamento do óleo vegetal com percentagens significativas de FFA [16].

Desgomagem

A desgomagem é um tratamento com o objetivo de remover ou reduzir consideravelmente os fosfatos presentes no óleo, por meios físicos ou químicos. A gama da temperatura de operação situa-se entre os 70 e os 80 °C [16].

Um dos métodos mais simples é a desgomagem aquosa (desgomagem física) que permite remover os FL hidratáveis com a adição de água. Os FL absorvem a água e perdem a sua afinidade com os lípidos, tornando o óleo insolúvel e formando aglomerado de gomas. As gomas são então separadas por centrifugação.

Na desgomagem química existe a necessidade de condicionar os FL não hidratáveis a uma forma hidratável, para que possam ser separados do óleo. Para tal é adicionado um agente químico como o ácido fosfórico (mais utilizado) ou o ácido cítrico que promove a modificação dos FL não hidratáveis. A adição de ácido fosfórico decompõe os FL não hidratáveis em complexos de cálcio e magnésio e remove algumas impurezas. A concentração de ácido fosfórico depende da acidez do óleo e ronda os 0,05 % [16].

Neutralização

A neutralização é um tratamento que reduz a acidez do óleo e que pode ser usada para neutralizar os FFA do óleo, removendo a camada de sabões pesados. A acidez natural do óleo aumenta com a desgomagem química, pelo que se torna necessário neutralizar os FFA com a adição de soda cáustica diluída em água com uma concentração de 12 – 14 % [17].

Branqueamento

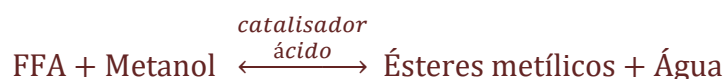
O branqueamento é um processo de remoção de cor e de impurezas. Este tratamento é capaz de remover peróxidos, aldeídos, cetonas, certos fosfatos, metais oxidativos, sabões, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos recorrendo a absorventes de impurezas – carvão ativado, ácido silícico e outros silicatos. É normalmente desenvolvido sob vácuo (0,027 – 0,04 bar) e a alta temperatura (110 – 120 °C) para minimizar reações de oxidação e controlar a humidade. Depois do branqueamento, o óleo é filtrado e separado do absorvente [16].

Desodorização

A desodorização é um processo de destilação a vapor em que os compostos voláteis e odoríferos são removidos com vapor, produzindo um produto mais suave e estável. O objetivo é remover FFA, aldeídos, cetonas e peróxidos do óleo depois do branqueamento. A operação em vácuo (de preferência a 0,008 bar) inibe a hidrólise do óleo e as altas temperaturas (> 170 °C) reduzem o tempo de processamento [17].

Esterificação ácida

A esterificação ácida pode ser utilizada como um pré-tratamento para reduzir a concentração de FFA dos óleos. Na esterificação ácida, os FFA reagem rapidamente com o álcool (normalmente o metanol), na presença de um catalisador ácido, e formam ésteres metílicos e água. A reação de esterificação ácida com metanol está representada na Equação 1 [18].



Equação 1 – Reação de esterificação ácida com metanol

Como a reação é reversível, existem duas opções para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação de ésteres metílicos: a remoção da água formada e a adição excessiva de metanol. A presença de água afeta negativamente a conversão da reação de esterificação, pois pode hidrolisar os produtos de ésteres e formar novamente FFA.

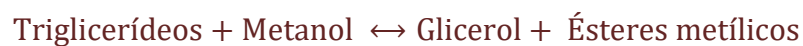
Os catalisadores ácidos para a esterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores ácidos homogêneos mais usados são o ácido clorídrico, o ácido fosfórico e o ácido sulfúrico. As resinas ácidas são um dos catalisadores heterogêneos mais utilizados na indústria por não necessitarem de ser removidas do processo, o que implica menos etapas de separação.

Atualmente é frequente recorrer à esterificação ácida para remover os FFA antes do processo de transesterificação alcalina para produção de biodiesel. As condições de operação da esterificação ácida nestes casos envolvem temperaturas entre os 90 e os 120 °C e pressões na ordem dos 3 bar [19].

2.4. Transesterificação

A transesterificação é uma reação química onde um álcool quebra as ligações moleculares do óleo com que reage formando ésteres e glicerol. O metanol é um dos álcoois mais utilizados na transesterificação e a sua utilização origina ésteres metílicos. Na transesterificação convencional de óleos e gorduras para produção de biodiesel, a presença de FFA e água tem efeitos negativos uma vez que a sua combinação produz sabão, consumindo catalisador e reduzindo a eficiência catalisadora [20].

Teoricamente, a transesterificação é uma reação de equilíbrio, no entanto uma maior quantidade de álcool é usada para desequilibrar a reação para o lado direito, garantindo uma maior produção de ésteres metílicos [21]. A reação traduz-se na Equação 2.



Equação 2 – Reação de transesterificação com metanol

No meio industrial é comum proceder-se à transesterificação com metanol e catalisador alcalino. Atualmente, a maior parte do biodiesel é produzido por catálise homogénea alcalina com catalisadores alcalinos como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). A adição de um catalisador hidróxido ao metanol origina uma solução de metóxido, sendo a de metóxido de sódio a mais comum. Este catalisador é mais caro, mas proporciona maior qualidade ao biodiesel, assim como etapa de lavagem mais rápida. Como a conversão é favorecida com o metóxido, é possível otimizar a quantidade de metanol adicionado [20].

Transesterificação catalítica com metanol

Na transesterificação com catálise, num reator mistura-se o óleo com a solução de catalisador com metanol. A mistura final é agitada vigorosamente e a reação completa-se nalgumas horas. O glicerol deposita lentamente por gravidade no fundo do reator sendo necessário removê-lo depois. Posteriormente, o éster metílico necessita de ser lavado com água e ácido. A mistura de ésteres metílicos necessita de tratamentos finais de modo a remover o excesso de metanol e de impurezas [21]–[23].

A eficiência da conversão dos triglicerídeos depende do tipo de matéria-prima, do tipo e quantidade de álcool e catalisadores, do tempo e temperatura de reação. A reação ocorre a temperaturas na ordem dos 55 – 70 °C e durante 1 a 2 horas para os processos de catálise homogénea e alcalina [24].

Transesterificação com metanol pela via supercrítica

O objetivo do catalisador é acelerar a velocidade da reação. Todavia, este agente implica grande consumo, efeitos adversos na presença de água e conseqüentemente custos, o que levou ao desenvolvimento de novos mecanismos que permitissem a reação de transesterificação sem a utilização de catalisador.

O estudo de *Krammer & Vogel* [25] permitiu a inclusão do método supercrítico a partir do estudo da hidrólise de ésteres com água. Quando a temperatura e a pressão superam os respectivos pontos críticos, a substância em questão torna-se um fluido supercrítico, como é possível verificar na Figura 4. O tratamento supercrítico relaciona pressão e temperatura nas propriedades termofísicas do solvente: constante dielétrica, viscosidade, peso específico e polaridade. É um processo simples e de grande rendimento de conversão que permite simultaneamente a transesterificação de triglicerídeos e a esterificação de ácidos gordos.

No estado supercrítico, as moléculas do fluido possuem elevada energia cinética como um gás e grande densidade como um líquido. Além disso, a constante dielétrica de um fluido supercrítico é mais baixa. O metanol possui uma constante dielétrica de 32 à temperatura ambiente enquanto o seu estado supercrítico permite que esta desça até aos 7. Este valor é equivalente ao de um solvente orgânico não-polar e tem a capacidade de dissolver substâncias orgânicas não-polares como óleos e gorduras. Como o metanol supercrítico possui propriedades de gás em termos de difusão e viscosidade, reduz os limites na transferência de massa na reação, possibilitando que esta se processe num pequeno intervalo de tempo [25]–[27]. As propriedades críticas do metanol são: pressão crítica de 84 bar e temperatura crítica de 239 °C.

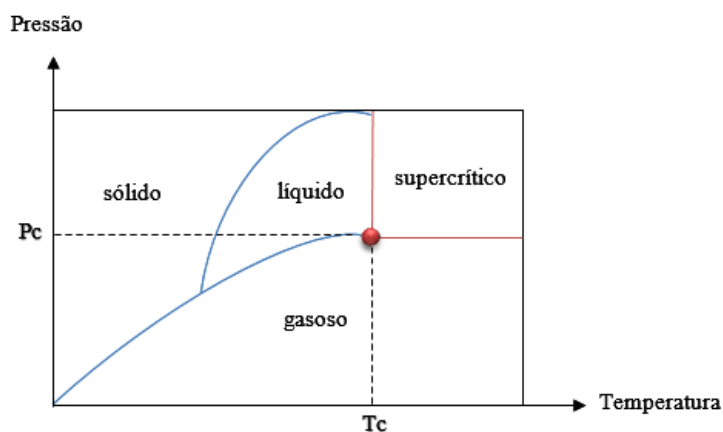


Figura 4 – Diagrama de estados: sólido, gasoso, líquido e supercrítico

Comparando com o método da catálise alcalina, a mistura catalítica não é necessária porque os reagentes já se encontram numa forma homogênea. As condições do método com metanol em condições supercríticas (SCM) permitem a conversão dos FFA nos seus ésteres metílicos por esterificação metílica, enquanto no método de catálise alcalina estes eram formados em sabão. Também produzem maiores rendimentos de conversão de ésteres metílicos para óleos de pouca qualidade, que normalmente têm grande concentração de FFA. A Tabela 5 compara os rendimentos de conversão dos diferentes métodos: catálise alcalina e ácida e o método supercrítico.

Um dos primeiros métodos desenvolvidos implicava condições exigentes relativamente a temperatura, pressão, tempo e rácio molar de metanol para óleo. Os triglicerídeos são convertidos em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME), sem catalisador, recorrendo a metanol supercrítico. Contudo as condições propostas: temperatura de 350 °C, pressão de 200 bar, tempo de reação de 9 minutos e rácio molar de metanol para triglicerídeos de 42:1, para a conversão de colza em biodiesel são muito exigentes. Além disso, nestas condições são necessárias ligas especiais para evitar fenómenos de corrosão [28], [29].

Neste processo o glicerol existe sempre no sistema de reação. Como a reação é reversível, o glicerol reage com o éster metílico para reproduzir monoglicerídeos. Similarmente, monoglicerídeos (MG) e diglicerídeos (DG) são também produzidos reversivelmente em TG e DG, respetivamente, consumindo uma molécula de éster metílico.

Condições mais moderadas de reação podem ser atingidas ao processar-se em duas etapas: a hidrólise de óleos em água subcrítica e a subsequente esterificação metílica de ácidos gordos com metanol em condições supercríticas. Primeiramente, o óleo é tratado em água subcrítica para a hidrólise que produz ácidos gordos e glicerol [26].

Tabela 5 – Comparação de rendimentos de conversão dos diferentes métodos [26]

Fonte	FFA	Água	Rendimento em éster		
			Alcalina	Ácida	SCM
Óleo de colza	2,0 %	0,02 %	97,0 %	98,4 %	98,5 %
Óleo de palma	5,3 %	2,1 %	94,4 %	97,8 %	98,9 %
Óleo de cozinha usado	5,6 %	0,2 %	94,1 %	97,8 %	96,9 %
Resíduos de óleo de soja	35,5 %	1,7 %	-	68,8 %	98,9 %
Óleo industrial usado	37,7 %	3,3 %	-	71,2 %	97,9 %
Resíduos de óleo de palma	> 20,0 %	61,7 %	-	-	95,8 %
	m/m	m/m	m/m		

Depois da hidrólise, a decantação separa o óleo que contém ácidos gordos e a água que contém o glicerol. O óleo é misturado com o metanol e tratado em condições supercríticas para produzir ésteres metílicos por esterificação. Após a remoção do metanol que não reagiu e da água produzida na reação, os FAME são obtidos como biodiesel. O glicerol é removido depois da hidrólise podendo suprimir a reação reversível na etapa da esterificação. Neste processo a esterificação metílica é a principal reação na produção de FAME enquanto no processo anterior a principal é a transesterificação [30].

Özçimen & Yücel [31] reuniram os novos métodos utilizados na produção de biodiesel até 2011. Em relação à via supercrítica, os autores referem a utilização de água, dióxido de carbono e álcool em condições supercríticas desde que *Saka & Kusdiana* aplicaram este método à produção de biodiesel em 2001. *Saka & Kusdiana* obtiveram 95 % na conversão a FAME a 350 °C em 4 minutos [28].

Os autores discriminam os estudos efetuados até 2010 sobre a produção de biodiesel em condições supercríticas. Os parâmetros de reação rondaram temperaturas entre 230 – 400 °C, pressões entre 64 – 400 bar e rácios molares entre 1,6:1 – 54:1. Os fatores que afetam a transesterificação pela via supercrítica também foram destacados: temperatura, pressão e rácio molar álcool:óleo, sendo o mais importante para os autores o efeito da temperatura.

As vantagens da via supercrítica foram assinaladas por *Özçimen & Yücel*: conversões elevadas, tempos de reação mais baixos, reação mais eficiente, processo de purificação dos produtos mais simples e redução de custos em catalisadores. Enquanto as desvantagens devem-se ao maior consumo de energia e excesso de quantidade de álcool.

Silva & Oliveira [4] publicaram uma revisão da produção de biodiesel pela via não catalítica e pela via supercrítica em 2014. Neste trabalho, uma revisão do estado da arte em relação ao uso do método supercrítico para a produção de biodiesel descreve as características do método, a influência dos parâmetros operacionais sobre o rendimento do éster, patentes disponíveis no campo e as perspectivas para aplicação da técnica.

Os trabalhos da literatura reportados pelos autores mostram que a temperatura é o parâmetro mais crítico para a determinação da extensão da reação. Geralmente, o aumento da temperatura conduz ao aumento acentuado da conversão e a velocidades iniciais de reação mais rápidas, mas a temperaturas elevadas (maiores que 350 °C) observa-se uma diminuição

no rendimento, como *Minami e Saka* [32] e *He* e colaboradores [33] comprovaram. A literatura informa que a melhor temperatura de reação depende do comprimento e grau de saturação das cadeias de ácidos gordos do óleo [34].

Silva & Oliveira concluíram que a maioria dos estudos sobre a transesterificação supercrítica são referentes a regimes descontínuos (normalmente em laboratório) e o efeito dessa variável sobre o rendimento da reação não é apresentado.

Os autores consideram que a razão molar de álcool é uma variável importante que afeta o rendimento de biodiesel no método supercrítico, porque em reações não catalíticas, um aumento na razão molar deve permitir um maior contato entre os substratos, favorecendo a conversão da reação. A reação de transesterificação requer uma razão estequiométrica de 1 mol de óleo para 3 mol de álcool. No entanto, em condições supercríticas esta razão varia de 1:3 a 1:60. Em regime descontínuo, os melhores resultados em termos de conversão de ésteres, foram obtidos para razões de 42:1 (álcool:óleo).

Os autores propõem métodos de intensificação do método supercrítico: adição de co-solventes e processo em duas etapas – hidrólise e transesterificação. A utilização de co-solventes reduz as limitações de transferência de massa entre as fases envolvidas e aumenta a velocidade da reação de acordo com *Cao, Han* e respectivos colaboradores [35].

Fazem também referência às patentes registadas na última década em relação à aplicação do método supercrítico. *Silva & Oliveira* atentam que mais estudos devem ser realizados considerando as limitações técnicas e económicas do método supercrítico.

Em regime contínuo, *Choi* e colaboradores [36] relataram um efeito positivo da temperatura na gama de 270 – 350 °C no rendimento a FAME para a reação a 350 bar, 25 minutos, com óleo de oleína de palma e metanol (1:40), com rendimentos respetivos de 55 % a 290 °C e 80 % a 330 °C.

Boer & Bahir [37] reportaram que em sistemas descontínuos (*batch*) a pressão depende da temperatura, da proporção de óleo para álcool e da quantidade de reagentes. Para controlar esta variável, os reatores operados em modo contínuo controlam a pressão a partir de válvulas nas extremidades do reator e foi relatado que o valor máximo da pressão admissível para a reação de transesterificação supercrítica é de 200 bar. Na literatura, os pesquisadores acreditam que a utilização de pressões de operação acima de 200 bar pode não ser viável na

indústria, pois aumentam-se os custos de implementação para a produção de biodiesel a partir da transesterificação supercrítica.

He e colaboradores [33] estudaram a cinética da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol em condições supercríticas para produção de biodiesel, em pressões entre 87 e 360 bar. Os autores verificaram que a pressão na reação influencia consideravelmente a conversão de FAME num intervalo de pressões que vai desde a pressão atmosférica até aos 250 bar, isto a 280 °C e 42:1 (metanol:óleo). Observaram um efeito positivo na gama de 100 - 400 bar, com a melhor condição encontrada a 250 bar. Por outro lado, *Bunyakiat* e colaboradores [38], observaram que a pressão não afeta a conversão de transesterificação de óleo de coco com metanol em condições supercríticas. *Warabi* e colaboradores [39] relataram que a uma temperatura de 300 °C, o efeito da pressão de reação não resulta num aumento significativo na velocidade da reação para pressões maiores que 200 bar, apresentando resultados similares a *He* e colaboradores [33].

Tan et al. [40] estudaram a aplicação do metanol supercrítico à produção de biodiesel de óleo de palma num reator tubular em regime descontínuo com o objetivo de investigar os efeitos da temperatura, do tempo de reação e do rácio de metanol para óleo. Os resultados obtidos pela experiência demonstraram que só são necessários 20 minutos de reação para produzir 70 % de FAME.

Os efeitos do tempo de reação e do rácio metanol:óleo são demonstrados na Figura 5 e Figura 6, respetivamente.

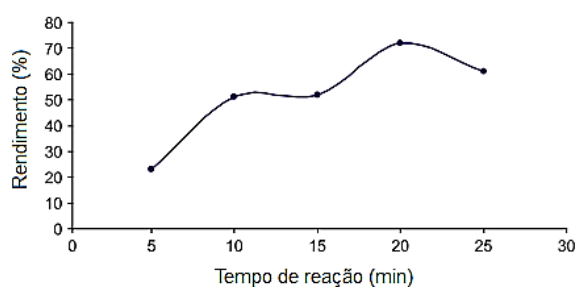


Figura 5 - Efeito do tempo de reação no rendimento em FAME a 360 °C e 30:1 (álcool:óleo) [40]

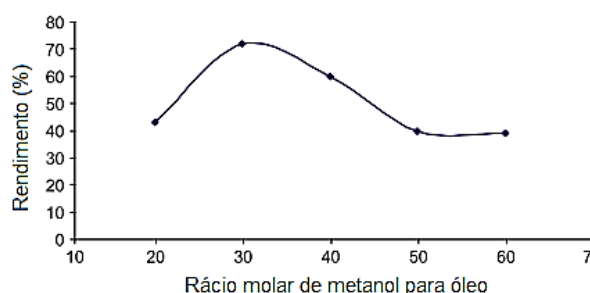


Figura 6 - Efeito do rácio molar de metanol para óleo no rendimento em FAME [40]

Os autores concluíram que um incremento na razão molar álcool:óleo pode aumentar a produção de biodiesel, devido à maior área de contato entre metanol e triglicerídeos. No entanto, para rácios maiores que 30:1, o rendimento começa a diminuir substancialmente, devido à restrição da reação de equilíbrio e às dificuldades na separação do metanol em excesso dos ésteres metílicos e glicerol, que subsequentemente reduz o rendimento de biodiesel.

Reportaram que o rendimento máximo ocorreu aos 360 °C. Além dessa temperatura, o rendimento diminuiu devido à decomposição dos ésteres metílicos dos ácidos gordos polinsaturados e triglicerídeos que não reagiram. Concluem que a reação com metanol supercrítico não deve exceder os 360 °C para evitar decomposição desnecessária.

Os autores concluíram que a presença de FFA e água no óleo de palma não afetou o rendimento no método supercrítico. De facto, os FFA foram esterificados durante a transesterificação, aumentando o rendimento total, como relatado por *Kusdiana & Saka* [41].

Tan et al. [42] analisaram o efeito da presença de FFA, água e co-solventes e concluíram que o método com metanol em condições supercríticas tem uma grande tolerância à presença de água e de FFA, enquanto o de catálise heterogénea regista efeitos adversos.

Anikeev & Yakovleva [43] também estudaram os efeitos de alguns parâmetros na transesterificação de óleo de colza com metanol em condições supercríticas num reator de fluxo – efeito do tempo, da pressão e do rácio de metanol para óleo. Relativamente ao efeito do tempo, concluíram que tempos de reação muito curtos resultam na redução do grau de conversão do óleo (67 % para 36 %). A redução do tempo de contato da mistura implica a redução da concentração de ésteres metílicos de ácidos oleicos e linolénicos e o aumento da concentração de ésteres metílicos de ácidos linoleicos. O efeito da pressão foi estudado para diferentes rácios molares tendo-se verificado que o aumento da pressão serve para manipular a concentração de certos FAME. Os autores reportaram que a 310 °C e com um rácio de 3:1, os rendimentos obtidos foram 55 % e 59 % para pressões de operação de 121,59 bar e 243,18 bar, respetivamente. A 340 °C e rácio 5:1, os rendimentos obtidos foram 95 % e 80 % para pressões de operação de 121,59 bar e 283,71 bar, respetivamente. *Anikeev & Yakovleva* concluíram que a partir de 330 °C o aumento do rácio molar não implica uma diminuição do grau de conversão, mesmo que o tempo de reação seja reduzido, pois os componentes mantêm-se iguais.

Olivares-Carrillo & Quesada-Medina [44] relataram a transesterificação, em regime descontínuo (*batch*), de óleo de soja com metanol em condições supercríticas com 50 minutos de reação, razão molar 43:1, rendimentos de 65 % (250 °C e 120 bar) e de 20 % (300 °C e 260 bar).

Os autores levaram a cabo uma investigação sobre a decomposição térmica das cadeias de ácidos gordos na reação com metanol em condições supercríticas e óleo de soja refinado a diferentes condições de reação (temperaturas entre 250 e 350 °C, tempos de reação de 15 – 90 minutos e rácios metanol:óleo de 13:1 – 53:1 [45]. Os autores reportaram os estudos efetuados por alguns autores acerca da estabilidade térmica de FAME a diferentes temperaturas, como é possível verificar na Tabela 6.

Do seu estudo, os autores concluíram que:

- Não há degradação dos 250 aos 275 °C, independentemente do rácio metanol:óleo
- Para os rácios molares de metanol:óleo estudados (13:1 a 53:1) a decomposição iniciou-se aos 300 °C para tempos de reação maiores que 60 minutos e aos 325 °C aos 15 minutos
- Quanto maior for a temperatura e o tempo de reação, maior será o grau de decomposição
- A estabilidade térmica de FAME é tanto maior quanto menor for o comprimento da cadeia de FAME e quanto maior for a presença de componentes saturados
- Um rácio maior de metanol:óleo permite proteger a decomposição de FAME polinsaturados
- Quanto maior for a temperatura (> 300 °C), maior a decomposição das cadeias de polinsaturados

Tabela 6 - Estudos citados por *Olivares-Carrillo & Quesada-Medina* sobre a decomposição de FAME a partir de alguns ácidos gordos [45]

Estudo	Conclusões
<i>Kusdiana & Saka</i> [46]	▪ Decomposição de FAME insaturado e saturado a partir de 350 e 400 °C, respetivamente
<i>He et al</i> [33]	▪ Decomposição de FAME insaturados acima de 300°C
<i>Shin et al</i> [47]	▪ Decomposição de FAME insaturados a partir de 330 °C ▪ Decomposição de FAME saturado a partir de 350 °C
<i>Imahara et al</i> [48]	▪ FAME saturado estável a 300 °C e instável a 350 °C

Lee et al. [49] publicaram em 2012 um artigo sobre a síntese de biodiesel a partir de resíduos de óleo de colza com metanol em condições supercríticas: temperaturas entre 240 – 270 °C, tempos de reação entre 15 – 45 minutos, rários de metanol para óleo entre 1:1 – 2:1 e pressão de 100 bar. Reportaram que o maior rendimento em FAME obtido ronda os 100 % a 270 °C, 100 bar, rácio de metanol para óleo de 2:1 e 45 minutos de reação. Comprovaram que o glicerol reagiu com o metanol, gerando ésteres metílicos de glicerol, mostrando que estas reações podem afetar positivamente o rendimento global ao fornecer compostos oxigenados, palmitato de metilo e oleato de metilo que podem ser usados como aditivos para combustível. Os resultados da realização experimental de *Lee et al.* são apresentados na Figura 7 e na Figura 8.

Lee et al. concluem que há potencial na produção de biodiesel com metanol pela via supercrítica em condições mais moderadas de reação e que a vantagem desta abordagem é evitar a degradação térmica dos FAME. Concluem também que devem ser realizadas mais investigações no futuro sobre a reação do glicerol com o metanol supercrítico, bem como sobre a influência da adição dos produtos de reação sobre as características de biodiesel.

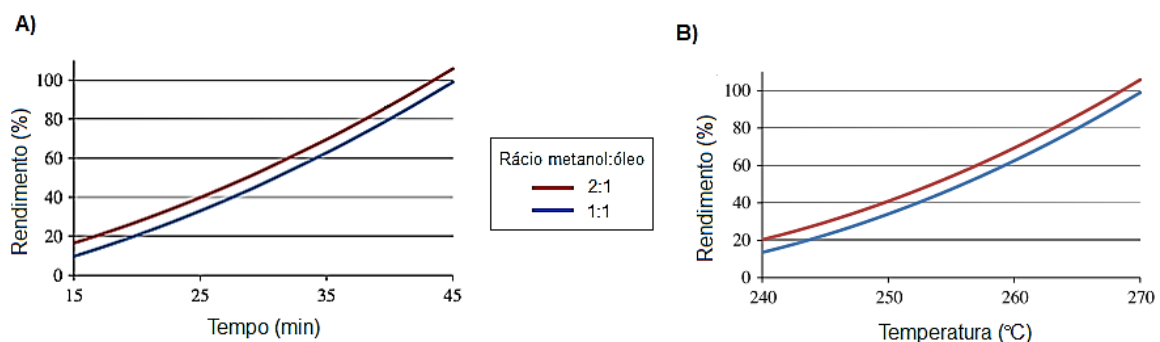


Figura 7 - Interação do efeito do rácio molar no rendimento em FAME com A) tempo de reação e B) temperatura [49]

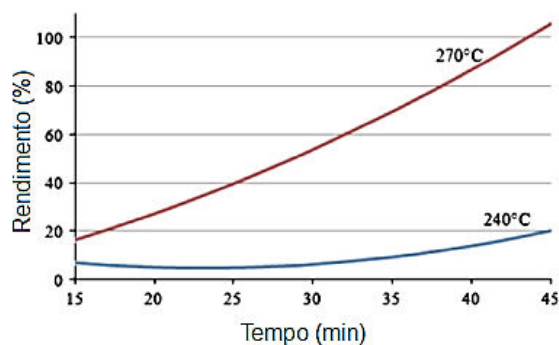


Figura 8 - Interação do efeito da temperatura e tempo de reação no rendimento em FAME [50]

Varma & Madras [50] reportaram a decomposição térmica de FAME a temperaturas superiores a 350 °C a 200 bar, e *Imahara* e colaboradores [48] estudaram a estabilidade térmica de ésteres metílicos relatando que a temperatura deve ser inferior a 300 °C (mais ou menos 270 °C) para pressões maiores que 80 bar para maximizar o rendimento.

O estudo dos diagramas de fase das misturas de óleo vegetal e metanol foi desenvolvido por *Anikeev et al.* [51]. Os autores consideram que a composição do biodiesel depende da composição química da matéria-prima inicial, que também dita a escolha das condições de reação. Os autores concluíram que quanto maior for a massa molecular do óleo a reagir com o metanol, maior será a temperatura crítica e menor será a pressão crítica como é possível verificar na Figura 9 e na Figura 10.

White e colaboradores [52] estudaram a produção de biodiesel a partir de subprodutos da indústria de papel com grande concentração de FFA (99 %) com metanol em condições supercríticas. Reportaram que a criação de um sistema com características favoráveis de miscibilidade (com agitação) permite operações a pressões inferiores ao ponto supercrítico do metanol.

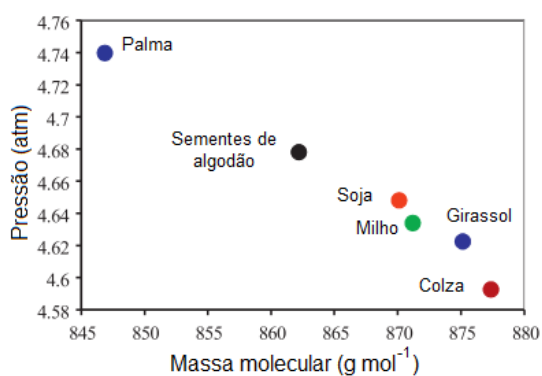


Figura 9 - Dependência do ponto crítico de pressão da massa molecular [51]

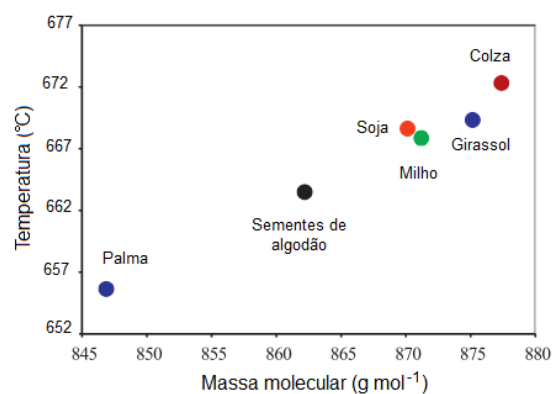


Figura 10 - Dependência do ponto crítico de temperatura da massa molecular [51]

Um resumo de alguns estudos reportados na literatura acerca da produção de biodiesel com metanol em condições supercríticas está representado na Tabela 7.

Tabela 7 – Resumo de alguns estudos reportados na literatura sobre a produção de biodiesel com metanol em condições supercríticas

Ref	Estudo	Óleo	Rácio metanol para óleo	T (°C)	P (bar)	Tempo de reação (minutos)	Conversão (%)
[46]	<i>Kusdiana & Saka, 2001</i>	Colza	42:1	350	140 190	4	35 95
[29]	<i>Saka & Kusdiana, 2002</i>	Colza	42:1	350	350	4	98,5
[53]	<i>Madras et al, 2004</i>	Girassol	40:1	350	200	40	96
[54]	<i>Cao et al, 2005</i>	Soja	24:1	280	128	10	98
[38]	<i>Bunyakiat et al, 2006</i>	PKO	42:1	350	190	7	95
[33]	<i>He et al, 2007</i>	Soja	40:1	310	350	25	96
[55]	<i>Saka et al, 2010</i>	Colza	14:1	270	170	15	97
[56]	<i>Song et al, 2008</i>	RBD palma	45:1	350	400	5	90
[40]	<i>Tan et al, 2009</i>	Palma	30:1	360	220	20	72
[57]	<i>Chen et al, 2010</i>	Jatropha	5:1	290	110	15	100
[58]	<i>Tan et al, 2010</i>	P Palma	40:1	372	297	16	81,5
[59]	<i>Tan et al, 2010</i>	R e W Palma	40:1	300	-	20	80
[60]	<i>Cheng et al, 2010</i>	Soja	40:1	375	150	17	92
[61]	<i>Cheng et al, 2015</i>	Colza	42:1	300	110	20	98
		Soja				30	75
		Palma				40	73

Transesterificação assistida por tecnologia ultrassônica

Na última década, foram desenvolvidas algumas técnicas inovadoras na indústria de produção de biodiesel por transesterificação, sendo as mais avançadas: o processo em duas etapas com conversão de FFA e remoção de água [26], a transesterificação por catálise heterogênea [27], o pré-tratamento com líquidos iônicos [62], o processamento em reatores ultrassônicos [63] e em micro reatores [64]. As novas técnicas propostas pretendem incrementar a eficiência da produção e focam-se sobretudo na melhoria das condições de miscibilidade dos reagentes. Cada técnica exige proporções de metanol diferentes, sendo este um parâmetro crucial para o tipo de processo que se quer desenvolver [65].

Os principais problemas a superar na produção de biodiesel dizem respeito à imiscibilidade dos reagentes e aos problemas na reversibilidade das reações. Alguns tipos de reatores, como o de membranas, de destilação reativa e de absorção reativa, têm sido desenvolvidos para

melhorar a taxa de conversão na transesterificação ao remover os produtos durante a reação, o que influencia o equilíbrio da reação. Os reatores rotativos de leito fixo, os reatores de coluna de bolhas, os reatores agitados de fluxo de jato e os reatores ultrassônicos, têm sido aplicados para criar suficiente área de contacto entre duas fases imiscíveis e melhorar a mistura dos reagentes. Apesar de cada tecnologia apresentar várias vantagens, atualmente a indústria tem-se focado mais na tecnologia ultrassônica [66].

A tecnologia ultrassônica tem vindo a cimentar a sua utilização na produção de biodiesel graças ao fenómeno gerado de cavitação que afeta positivamente a transferência de massa e de calor da reação. Maior imiscibilidade é promovida, o que permite uma redução da quantidade de metanol para produzir o mesmo efeito [67].

Os reatores ultrassônicos conseguem promover de forma significativa a produção de biodiesel graças ao fenómeno de cavitação que gera nucleação, crescimento e consequente colapso de microbolhas no meio líquido, afetando positivamente a transferência de calor e de massa. Ondas ultrassônicas de grande intensidade causam uma série de eventos de compressão e de rarefação que culminam em intensa cavitação. O colapso das bolhas aumenta a área interfacial entre reagentes e proporciona a transferência de massa. Como os ultrassons influenciam a variação da pressão no meio líquido, uma grande quantidade de microbolhas são geradas para formar uma emulsão de reagentes [67].

Ondas ultrassônicas de baixa frequência (especialmente o intervalo de 20 a 50 kHz) providenciam energia mecânica necessária para a transesterificação de triglicérides com álcool e aumentam a taxa de conversão e a transferência de massa. Ondas de alta frequência (200 - 1000 kHz) não são suficientemente fortes para homogeneizar os dois líquidos. A diferença na frequência do transdutor afeta a taxa de conversão. Não obstante, a operação em multifrequência providencia alta eficiência quando comparada com a de uma só frequência porque consegue gerar mais atividade cavitacional na reação de mistura de forma vigorosa e uniforme pelo efeito de ressonância.

Stavarache et al. [68] publicaram um estudo que avalia os aspetos da transesterificação assistida por ultrassons a partir de óleos vegetais e metanol. Para o efeito utilizaram hidróxido de potássio como catalisador, metanol e vários óleos vegetais. Um dos objetivos do estudo era verificar a rapidez da reação dos TG.

Os autores verificaram que a quantidade de TG diminuiu rapidamente, desde o início da reação; mais de 95 % dos TG reagiram nos primeiros 3 minutos e cerca de 99 % nos 3 minutos seguintes. Os autores afirmam que a transesterificação assistida por ultrassons de óleos vegetais é mais rápida (5 – 6 minutos), o que torna este procedimento interessante, especialmente em escala industrial.

O óleo de palma reage mais rapidamente, havendo na mistura menos de 1 % de TG ao fim de 3 minutos de reação. O facto do óleo de palma ser maioritariamente ácido palmítico provoca uma maior rapidez na reação, visto o ácido palmítico ser rapidamente convertido.

No final da reação, o óleo de palma comum tinha a menor quantidade de DG, o que significa que, sob ultrassons, a reação dos DG com metanol é rápida o suficiente para não levar à acumulação destes, em contraste com a transesterificação convencional onde estes são conhecidos por reagir lentamente [69]. Para os autores este comportamento pode ser a consequência da eficiência da mistura de transesterificação impulsionada por ultrassons, onde a emulsão formada permite uma larga superfície de reação e mantém o estado emulsionado por mais tempo. Com o avanço da reação a concentração de MG diminui, contudo, nalguns casos, mesmo depois de 60 minutos de ultrassons a sua concentração ainda é elevada, denotando que os MG reagem lentamente sob ondas ultrassónicas.

Stavarache et al. também verificaram que a quantidade de glicerol detetada na reação de mistura apresenta oscilações ao longo da reação, porque a imiscibilidade do glicerol nos FAME tende a que o glicerol se deposite no fundo do reator. A quantidade de FAME está relacionada com o consumo de TG na primeira fase de transesterificação. A

Figura 11 demonstra a evolução da concentração do óleo de palma ao longo do tempo de reação.

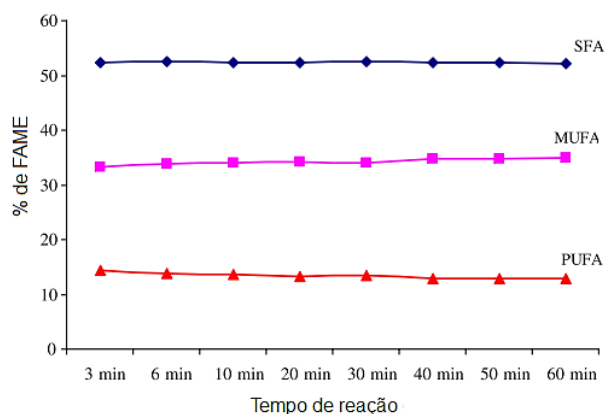


Figura 11 - Evolução da concentração de FAME de ácidos gordos saturados, MUFA (ácidos gordos monoinsaturados) e PUFA (ácidos gordos polinsaturados) ao longo do tempo de reação [68]

A rápida emulsão proporcionada pelos ultrassons permite a aceleração da reação e, conseqüentemente, a conversão em FAME.

A discrepância dos resultados obtidos pelos autores e os consultados na literatura deve-se às condições de operação. Enquanto *Stavarache et al.* realizaram a transesterificação assistida por ultrassons, outros autores utilizaram agitadores mecânicos e temperaturas acima de 60 °C. Sob ultrassons os DG não se acumulam durante a reação de transesterificação, enquanto os MG permanecem sem reagir em grande quantidade. Os MG têm melhor afinidade com o glicerol e, portanto, a sua maioria está na vizinhança mais próxima da camada de glicerol. A capacidade de alcançar as moléculas de metanol que transportam grande energia é reduzida, resultando na mudança da taxa de reação de DG e MG.

Devido à distribuição específica dos ácidos gordos dos triglicerídeos, o seu grau de transesterificação tem de ser diferente. No caso de estudo dos autores referidos, no início da reação, a quantidade de FAME saturados é bastante elevada, mas diminui à medida que a reação avança, enquanto a quantidade de FAME insaturados aumenta continuamente. A única exceção é o óleo de palma: a quantidade de FAME de ácidos gordos saturados formados após 3 minutos permanece quase constante, mostrando que estes são formados quase instantaneamente.

Após 20 minutos sob ondas ultrassônicas, a reação está quase completa (ou na última etapa) para todos os tipos de ácidos gordos. Os autores também concluem que a presença de grande quantidade de MG, mesmo depois de 60 min sob ondas ultrassônicas, prova que os ácidos gordos insaturados não são facilmente esterificados.

Parkar et al. [70] estudaram o mecanismo físico e a cinética da transesterificação do óleo de soja com o metanol na presença de ácido sulfúrico, assistida por ondas ultrassônicas. Os resultados do estudo revelam que as ondas ultrassônicas provocam efeitos físicos na mistura, devido a anomalias no comportamento da reação em comparação com a transesterificação de catálise alcalina com agitação mecânica convencional. As anomalias são: ocorrência de reações a baixa temperatura (15 °C), conversão elevada de triglicerídeos com baixa razão molar de metanol para óleo (6:1) e diminuição da constante de velocidade de reação com a temperatura. O principal efeito físico dos ultrassons na mistura de reação é a emulsificação

que supera o efeito da constante de velocidade específica, que por sua vez é uma função da energia de ativação e da temperatura de reação.

Conforme as simulações efetuadas pelos autores, os efeitos físicos da dinâmica das bolhas de cavitação são mais pronunciados a baixa temperatura, sendo a causa principal que conduz a anomalias no comportamento da reação. Outro fator que contribui para estas anomalias é a diferença no mecanismo químico da catálise alcalina e da ácida. Nenhum efeito químico da cavitação foi verificado, pois a cavitação transiente em metanol não dá origem a quaisquer espécies de radicais.

Deshmane & Adewubiyi [71] investigaram a transesterificação do óleo de soja com metanol na presença do catalisador sólido metóxido de cálcio na presença e ausência de ultrassons. Os resultados mostraram que um rendimento em biodiesel de 90 % foi alcançado em 90 minutos, utilizando 1 % de catalisador, razão molar metanol:óleo de 9:1 e 65 °C de temperatura de reação. Além disso, também avaliaram os efeitos do tempo de reação, do catalisador e dos ultrassons entre 20 kHz – 611 kHz sobre a produção de biodiesel. Concluíram que a cavitação ultrassônica melhora a taxa de reação, mas é menos eficaz comparada ao efeito da temperatura. A tecnologia ultrassônica foi estudada para melhorar os processos de transferência de massa, tendo o estudo com frequência de 611 kHz mostrado melhoria (89%) do coeficiente de transferência de massa em comparação com o de 20 kHz (48%). Os autores consideram que os resultados obtidos demonstram que o metóxido de cálcio tem o potencial de substituir os catalisadores homogêneos alcalinos e que aliado à tecnologia ultrassônica pode ser uma alternativa interessante a desenvolver.

Sáez-Bastante et al. [72] levaram a cabo uma investigação acerca da produção de biodiesel a partir de óleos saturados e insaturados, assistida pela combinação de ultrassons, agitação e aquecimento, em condições de temperatura ambiente ou a 50 °C. Os autores consideram que apesar da tecnologia ultrassônica substituir a agitação e o aquecimento necessários para a miscibilidade da mistura, pode não ser suficiente dependendo do tipo de óleo.

Os modelos experimentais foram planeados de modo a encontrar os valores ótimos que permitem uma poupança significativa na quantidade de catalisador e no tempo total de reação. Com efeito, com os óleos com alto teor de ácidos gordos insaturados (óleo de colza e de soja) foram alcançados rendimentos mais elevados que o valor mínimo previsto na norma europeia para tempos de reação inferiores a 15 minutos em comparação com a

transesterificação convencional. Com óleos com elevado teor de ácidos gordos saturados (óleo de coco e de palma) não foram atingidos rendimentos satisfatórios.

Concluem que para as mesmas condições de operação, o biodiesel produzido a partir dos óleos saturados não satisfaz a norma europeia. Em qualquer caso, o uso da transesterificação assistida por ultrassons implica uma economia significativa no tempo de reação e na energia necessária para alcançar rendimentos semelhantes aos da transesterificação convencional. Para este estudo, a agitação e o aquecimento da amostra a 50 °C, entre ciclos consecutivos de ultrassons é mais eficaz para a conversão do que somente com agitação e aquecimento à temperatura ambiente, sendo este procedimento recomendado para melhorar a qualidade do produto final, apesar do ligeiro aumento no consumo de energia.

Um resumo de alguns estudos reportados na literatura acerca da produção de biodiesel assistida por tecnologia ultrassónica está representado na Tabela 8.

Tabela 8 – Resumo de alguns estudos acerca da produção de biodiesel em reatores ultrassónicos

Matéria-prima	Catalisador		Rácio de metanol para óleo	Temperatura °C	Tempo reação minutos	Conversão %	Ref.
	Tipo	% m/m					
Óleo de milho	KOH	0,5	6:1	36 ± 2	20	99	[68]
Óleo de uva							
Óleo de colza							
Óleo de palma							
Óleo de soja refinado	KOH	1,5	6:1	40	15	99,4	[73]
Óleo de soja	NaOH	1	6:1	45	10	99	[74]
Óleo de soja	KOH	0,5	6:1	26 - 45	30	90	[75]
Óleo de soja	NaOH	0,15	6:1	45	60	100	[76]
Óleo de colza	KOH	1	6:1	55	30	95	[77]
Óleo de soja							
Óleo de milho							
Mistura de óleos	KOH	1	6:1	20 – 30	30	94	[78]
Sebo bovino	KOH	0,5	6:1	60	1,17	92	[79]
Óleo vegetal puro	NaOH	0,5	6:1	25	20	98	[80]
	KOH	0,5				96	
Óleo usado	KOH	1	6:1	45	40	89	[81]
Óleo de palma	KOH	-	6:1	38 – 40	20	95	[82]
Óleo de palma	CaO	3	9:1	65	60	77,3	[83]
	SrO	3				95	
	BaO	3				95	
Óleo de palma	BaO	2,8	9:1	65	50	92	[83]
	SrO	2,8				92	
Óleo de colza	KO	0,7	5:1	25	50	95	[84]
Óleo de soja	<i>Novozym 435</i>	6	6:1	40	240	96	[85]

Óleo usado	KOH	0,7	2,5:1	20 – 25	10	81	[63]
		0,3	1,5:1		20	99	

2.5. Custos de produção

Os custos de produção de biodiesel concentram-se essencialmente no custo dos reagentes (considerando a matéria-prima e o metanol como reagentes) e no custo de energia como é possível verificar na Figura 12.

Relativamente ao custo dos reagentes, a matéria-prima é o que encarece o processo, especialmente se for óleo refinado. Os custos de energia estão geralmente associados às etapas de separação e de aquecimento.

A Figura 12 apresenta a distribuição dos custos de produção de biodiesel por transesterificação e a Figura 13 apresenta a distribuição do consumo de energia no processo de transesterificação.

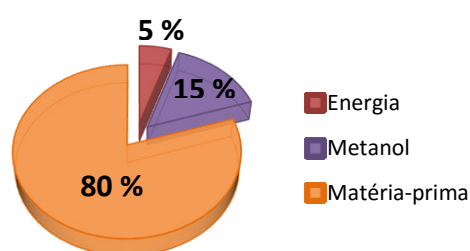


Figura 12 – Distribuição dos custos de produção de biodiesel por transesterificação [24]

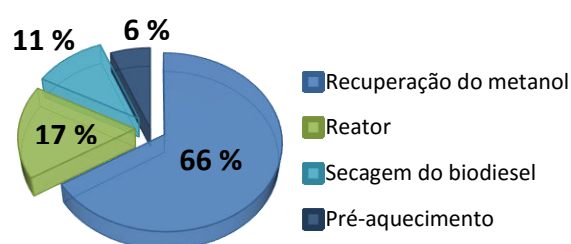


Figura 13 – Distribuição do consumo de energia nas etapas de produção de biodiesel por transesterificação [24]

Os custos de produção diminuem com a substituição de matéria-prima refinada pela de baixo valor como é o caso dos óleos com elevadas concentrações de FFA.

Não obstante, a redução dos custos também passa pela valorização dos produtos como o glicerol. O glicerol é um subproduto nobre e de alto valor agregado, que purificado alcança valor de mercado superior ao do biodiesel. A utilização de métodos de produção de biodiesel que garantam um elevado grau de pureza do glicerol devem ser implementados, com vista à aplicação deste subproduto nos setores farmacêutico e químico, entre outros [86].

Apesar do consumo de energia ter menor impacto nos custos de produção, existem métodos que permitem reduzir esta parcela. A maior parte do consumo de energia provém das etapas de recuperação do metanol e de purificação do biodiesel.

A adoção de métodos mais simples de separação e purificação e o aproveitamento das unidades de aquecimento devem ser tidos em conta para reduzir a fatura energética.

Para o efeito de redução dos custos de produção de biodiesel, vários estudos têm sido realizados. Um estudo levado a cabo por *Santacesaria et al.* [87] verifica o trabalho que tem sido feito para reduzir o custo de biodiesel por meio de: processos de redução do volume das unidades e, conseqüentemente, do custo de investimento; adoção de alternativas produtivas com base na transesterificação por catálise alcalina e homogénea, com o objetivo de utilizar matéria-prima mais económica; uso de novos catalisadores heterogéneos a fim de utilizar óleos não refinados; uso de óleos mais económicos provenientes de fontes que não competem com os alimentos; desenvolvimento de novas utilidades para o glicerol, como matéria-prima para aditivos de combustível. Os autores consideram imperativo a utilização de matéria-prima menos dispendiosa como óleo não refinado e matéria não-comestível.

Aransiola et al. [66] publicaram em 2013 uma revisão da tecnologia corrente para produção de biodiesel, tendo em vista a adaptação comercial dos métodos. Os autores concluem que as tecnologias de membranas e de destilação reativa têm a vantagem significativa de combinar as fases de reação e separação numa única unidade, reduzindo assim os custos de capital, num processo contínuo. O reator de destilação reativa promove a integração de calor e contribui com uma fase rica em biodiesel mais puro, contudo ainda é necessário realizar estudos experimentais e económicos detalhados para ganhar relevância no mercado. A revisão aponta ainda que os catalisadores heterogéneos de fontes de biomassa são pouco explorados com base na viabilidade ambiental e económica. Em questão de impacto económico da escolha dos catalisadores, os resultados estudados mostraram que para todas as capacidades de produção, o processo heterogéneo é economicamente superior devido à redução dos custos das matérias-primas (catalisador e de metanol) e dos menores custos variáveis. Mesmo assim, os custos são mais elevados em utilidades para o processo heterogéneo, principalmente devido aos custos de vapor.

Uma ampla revisão das estratégias de redução de custos de produção de biodiesel é fornecida por *Hasheminejad* e colaboradores [88]. A utilização de matéria-prima de baixa qualidade, rica em FFA, tem sido uma prioridade dos investigadores para redução dos custos. Algumas estratégias de integração também têm sido estudadas.

Deshpande e coautores [89] propuseram a integração de um processo de transesterificação supercrítico com um sistema de geração de calor e energia utilizando parte do produto, como um combustível. Verificaram que os custos da síntese de biodiesel por transesterificação supercrítica podem reduzir em metade os custos usando os métodos convencionais.

2.6. Conclusões

A análise dos estudos reportados pela literatura acerca da produção de biodiesel por transesterificação permite concluir que a transesterificação com metanol e catalisador alcalino homogêneo é o método mais utilizado na produção de biodiesel, por ser uma tecnologia relativamente madura e obter rendimentos de conversão elevados. No entanto, este método necessita que a matéria-prima sofra pré-tratamento para que a transesterificação seja eficiente. Os métodos de pré-tratamento mais utilizados na indústria são a desgomagem, o branqueamento e a esterificação ácida.

Apesar de ser amplamente utilizado em larga escala, o método por transesterificação alcalina homogênea ainda implica custos de produção de biodiesel elevados. Nesse sentido, vários estudos têm sido levados a cabo de forma a reduzir os custos de produção de biodiesel. Uma das soluções mais estudadas e com maior potencial é o método supercrítico.

Comparativamente ao método por transesterificação convencional, o método de transesterificação pela via supercrítica não necessita de catalisador, admite maior flexibilidade na seleção da matéria-prima, a reação é mais rápida e as etapas de separação e purificação são mais simples. As condições elevadas de temperatura e pressão proporcionam uma melhor solubilidade das fases e diminuem a limitação da transferência de massa. As condições supercríticas substituem a utilização do catalisador cujos objetivos são reduzir o tempo de reação e promover a miscibilidade dos reagentes.

Apesar das vantagens, os grandes obstáculos da produção de biodiesel pelo método supercrítico em larga escala são as exigentes condições de operação de temperatura e pressão que requerem medidas adicionais de segurança e equipamentos especiais. A utilização de fluidos supercríticos na indústria tem vindo a crescer; no entanto, ainda existem muitos preconceitos relativamente à implementação deste método nas instalações de grande escala.

A produção de biodiesel pelo método supercrítico ocorre maioritariamente em pequena escala ou em laboratório para fins de estudo. Mesmo assim, há necessidade de serem

realizados mais trabalhos acerca da produção de biodiesel pela via supercrítica no que diz respeito à cinética das reações, ao equilíbrio das fases aquando a obtenção das condições supercríticas, à decomposição dos reagentes e produtos, à estabilidade térmica do biodiesel produzido, à produção de glicerol nestas condições, à configuração de reatores supercríticos, à atenuação das condições de operação e à redução de consumo de energia.

Relativamente às condições de operação da síntese de biodiesel pela via supercrítica, os estudos reportados pela literatura apresentam um intervalo de valores significativo sobre as condições de temperatura, pressão e rácio de reagentes e os resultados reportados são muitas vezes contraditórios. Esta diferença é devida à composição da matéria-prima, às condições e configurações dos equipamentos utilizados e à utilização de co-solventes e/ou de tecnologias que assistem a produção.

Cruzando os resultados reportados, pode-se concluir dos estudos que a produção de biodiesel com metanol em condições supercríticas sem co-solventes deve ser operada dentro das seguintes condições: temperatura entre 239 °C e 300 °C, pressão entre 80 e 200 bar e rácio mássico de metanol para matéria-prima entre 2,5:1 e 1:1.

Dos parâmetros que afetam a produção de biodiesel pela via supercrítica (temperatura, pressão, rácio de metanol e tempo de reação), a temperatura é o mais crítico e com mais influência no rendimento da reação. No entanto, a variação dos outros fatores também permite maximizar a eficiência do processo e os seus efeitos devem ser tidos em conta. Igualmente, deve-se considerar a utilização de técnicas que auxiliem o processo como é o caso da tecnologia ultrassónica.

Nos últimos anos, a tecnologia ultrassónica tem feito parte das unidades de produção de biodiesel por transesterificação catalítica por promover eficazmente a miscibilidade dos reagentes a partir dos fenómenos de cavitação. No que diz respeito à produção de biodiesel pelo método supercrítico, poucos são os estudos que reportam a utilização da tecnologia ultrassónica no seu processo. Com efeito, estes estudos revelam que a utilização da tecnologia ultrassónica serve para misturar eficazmente os reagentes antes de estes serem submetidos às condições supercríticas. Ou seja, nestes casos a tecnologia ultrassónica apenas substitui a agitação mecânica tradicionalmente realizada.

Apesar da tecnologia ultrassónica ter ganho espaço no mercado, mais estudos devem ser realizados acerca da configuração dos reatores ultrassónicos, das condições de operação que

eles possam suportar e dos efeitos da temperatura e da pressão na propagação das ondas ultrassônicas.

Concluindo, os processos de produção de biodiesel têm sido muito estudados e as novas metodologias como o método supercrítico e a tecnologia ultrassônica apresentam vantagens a considerar, sendo capazes de substituir os métodos convencionais.

A fim de reduzir os custos de produção, devem ser estudadas as combinações dos novos métodos (como o método supercrítico e a tecnologia ultrassônica) utilizando matérias-primas de menor qualidade. Outras soluções devem passar pela valorização do glicerol e pela recuperação e reutilização de calor do processo e de metanol.

Numa perspectiva geral acerca da produção de biodiesel, conclui-se que o processo a definir para a produção depende essencialmente da qualidade da matéria-prima selecionada.

A partir dos estudos reportados na literatura é possível resumir na Figura 14 a produção de biodiesel por transesterificação com base na concentração de FFA da matéria-prima

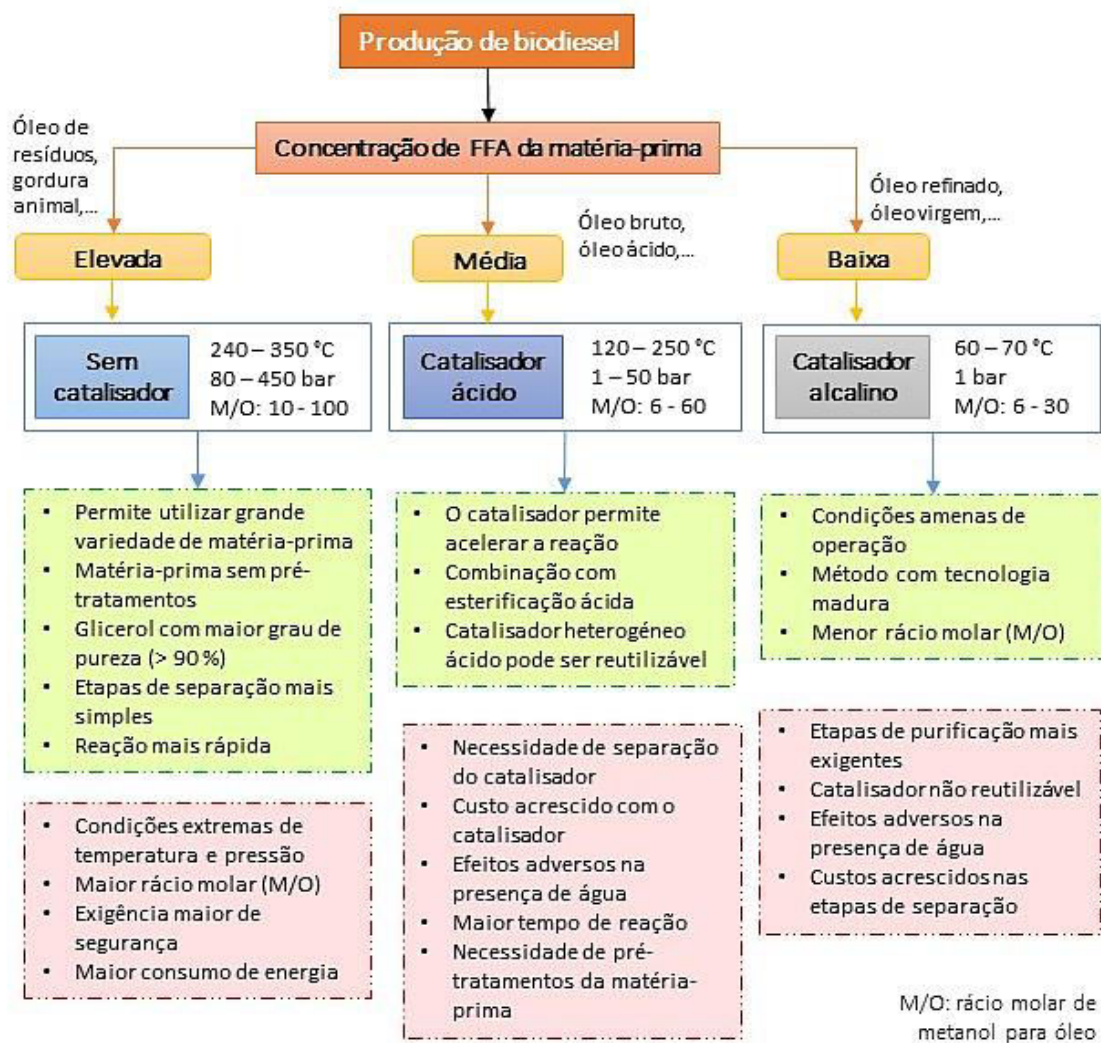


Figura 14 – Resumo das características expostas pela literatura acerca da produção de biodiesel por transesterificação

3. Projeto e Dimensionamento da Unidade de Produção de Biodiesel

Este capítulo reúne as etapas de desenvolvimento do projeto de construção de uma unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico em condições supercríticas. Primeiramente, são desenvolvidas as vertentes do processo: definição e dimensionamento, com recurso a diagramas de processo e balanços de massa. Os balanços de massa realizados foram feitos com base na estequiometria das reações e no *software* de simulação de processos químicos ASPEN PLUS (Aspen Technology, Inc.). Segue-se o projeto e dimensionamento para a construção da unidade de produção de biodiesel a partir de cálculos e desenhos realizados no *SolidWorks* (Dassault Systèmes, S.A.) no *AutoCAD Plant 3D* (Autodesk, Inc.), assim como a consulta de fornecedores.

3.1. Definição do Processo

Enquadramento

A unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico em condições supercríticas será implementada nas instalações da INCBIO, onde já existe uma unidade de produção de biodiesel por transesterificação catalítica homogénea num reator ultrassónico.

Ambas as unidades de produção vão receber a mesma matéria-prima (PFAD) para a produção de biodiesel e será utilizado metanol como álcool. O PFAD é introduzido líquido em cada sistema a uma temperatura de 50 °C e pressão de 2 bar de modo a reduzir-se a sua viscosidade e impedir a sua oxidação, enquanto o metanol líquido encontra-se armazenado à temperatura ambiente (20 °C).

A instalação da produção de biodiesel por transesterificação catalítica possui os seguintes módulos de pré-tratamento da matéria-prima: desgomagem, branqueamento e esterificação ácida em 3 etapas. Um esquema das etapas de produção de biodiesel da unidade referida encontra-se na Figura 15.

Após a reação de transesterificação, a separação do FAME e do glicerol ocorre por centrifugação no método convencional.

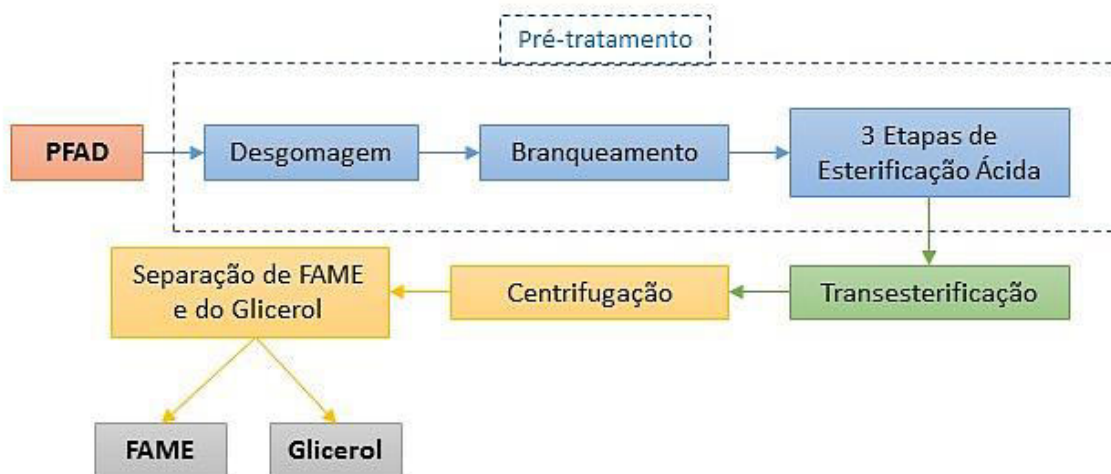


Figura 15 – Esquema das etapas da unidade de produção de biodiesel por transesterificação catalítica da INCBIO

A INCBIO pretende que a construção da unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica nas suas instalações comprove a eficiência e rentabilidade do método supercrítico com a tecnologia ultrassónica, de modo a reduzir os custos de produção.

O método proposto implica o desenvolvimento de um reator ultrassónico que opere em condições supercríticas. A instalação supercrítica permite ainda a utilização de vários tipos de matéria-prima com composições variadas e com concentrações de FFA até 100 %, sendo um método viável para converter matérias-primas de baixa qualidade.

Comparativamente à unidade de produção de biodiesel por transesterificação catalítica, a instalação supercrítica dispensa as etapas de pré-tratamento da matéria-prima. As etapas da unidade de produção de biodiesel pela via supercrítica é representado na Figura 16.

Depois da separação de FAME e de glicerol de cada unidade de produção de biodiesel (por transesterificação catalítica e por transesterificação supercrítica), estes produtos serão tratados em conjunto nos módulos de purificação e de destilação, onde ocorrem as destilações de metanol e de FAME.

A Figura 17 representa um esquema do processo após a separação de FAME e de glicerol.

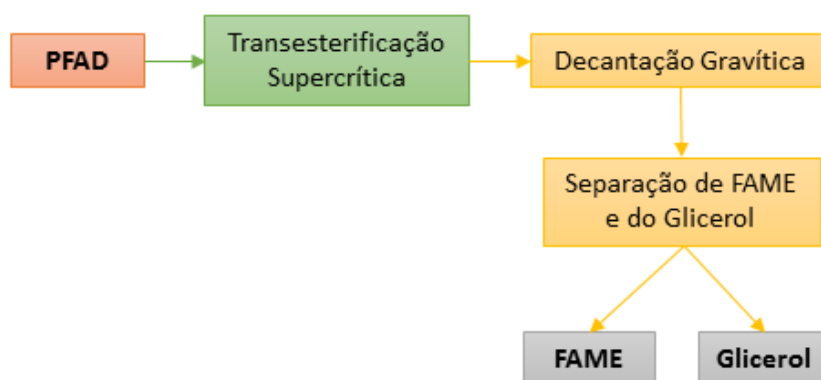


Figura 16 - Esquema das etapas da unidade de produção de biodiesel por transesterificação pela via supercrítica num reator ultrassónico da INCBIO

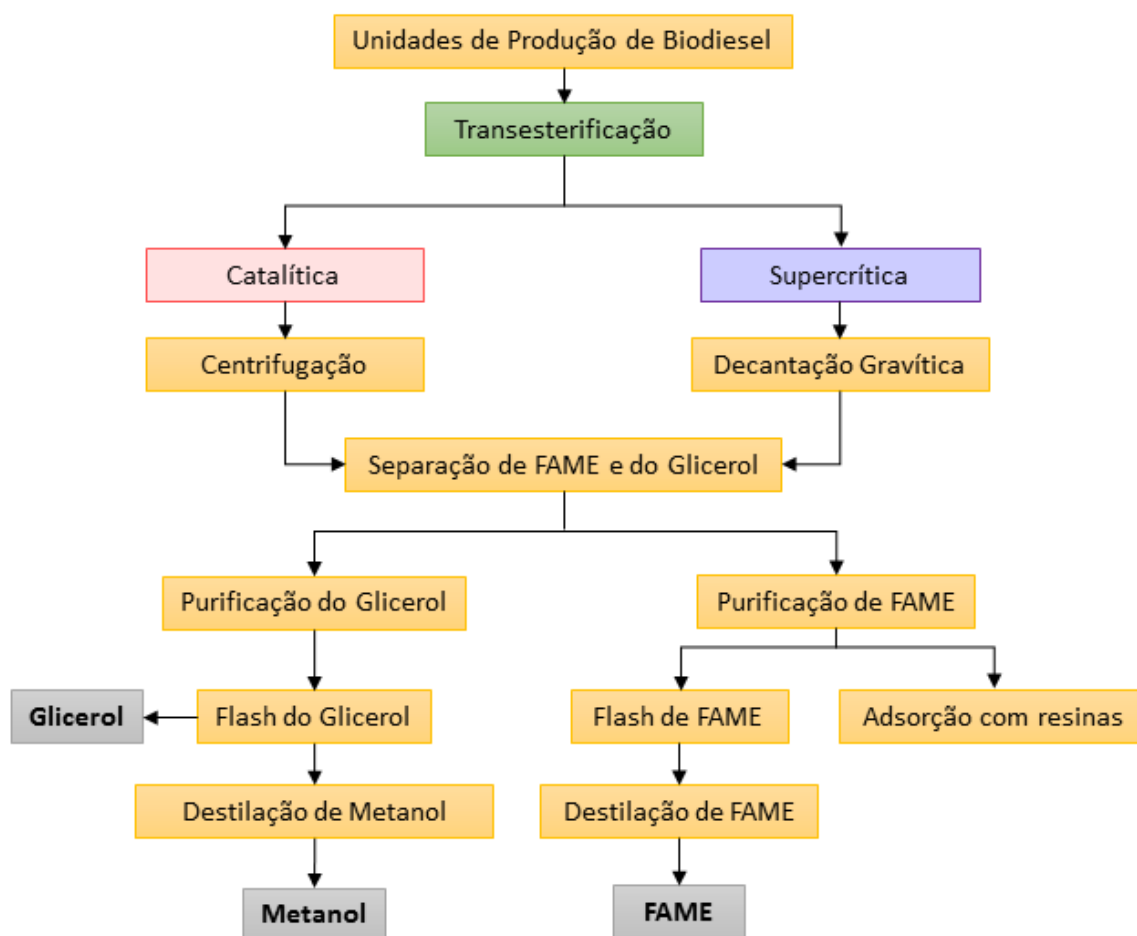


Figura 17 – Esquema das etapas conjuntas da separação de FAME e glicerol das unidades de produção de biodiesel (catalítica e supercrítica) da INCBIO

O projeto da unidade de produção de biodiesel por transesterificação supercrítica desenvolve-se de acordo com as seguintes condições descritas na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições para a unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica nas instalações da INCBIO

Matéria-prima	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 100 kg h⁻¹ PFAD com concentração de 90 % de FFA ▪ Sem pré-tratamento
Reagente	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Metanol ▪ Sem adição de catalisador ▪ Sem adição de co-solvente
Reator ultrassónico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Capaz de suportar condições supercríticas de pressão e temperatura
Produção	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Produção em regime contínuo ▪ Glicerol com elevado grau de pureza (> 90 %)

Processo

O estudo do estado da arte realizado acerca da transesterificação em condições supercríticas e da tecnologia ultrassônica e as condições definidas pela INCBIO permitiram definir os parâmetros do processo a operar em regime contínuo.

Com base no estudo do estado da arte, definiu-se que as condições da reação deviam ser superiores à pressão e temperatura crítica do metanol (84 bar e 239 °C) limitando a temperatura abaixo de 300 °C para evitar a decomposição dos ésteres metílicos e a pressão abaixo dos 100 bar, porque acima deste valor a sua influência é pouco significativa. As condições definidas para a operação no reator ultrassônico são: 250 °C e 95 bar.

O estudo do estado da arte permitiu ainda definir um rácio mássico de metanol para matéria-prima de 1:1. Este valor é frequentemente encontrado nos estudos mais recentes acerca da produção de biodiesel pela via supercrítica.

A definição do processo recorre a diagramas que estruturam as etapas a seguir no processo. Inicialmente esboça-se um diagrama de blocos do processo (BFD) que define as etapas principais do processo. O diagrama de fluxo do processo (PFD) parte do BFD mas detalha e numera os equipamentos e correntes principais, assim como as utilidades e instrumentos de controlo. O BFD e o PFD foram concretizados no *Microsoft Visio 2013*.

BFD – Diagrama de blocos do processo

No presente projeto o BFD (Figura 18) identifica as etapas principais do processo: mistura do PFAD com o metanol, a pressurização e aquecimento da mistura acima das condições supercríticas, a reação no reator ultrassônico e a separação das fases num tanque para recuperação do metanol e purificação do FAME e do glicerol. No Anexo A.1 encontra-se o BFD no formato utilizado pela INCBIO.

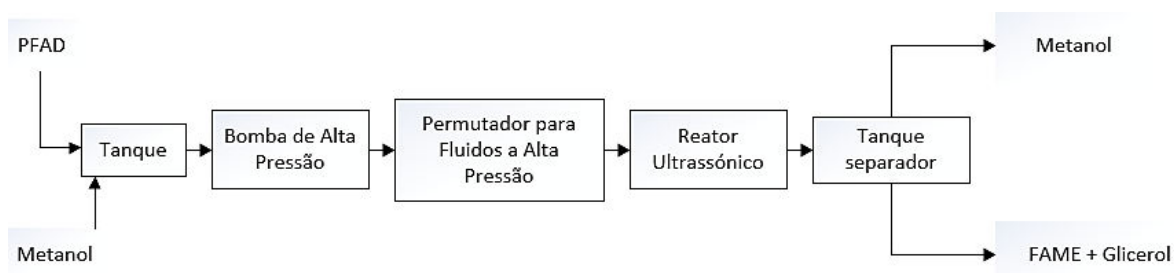


Figura 18 – Esquema do diagrama básico do processo

PFD – Diagrama do fluxo do processo

A alimentação do PFAD e do metanol é realizada através de duas bombas doseadoras (800P01 e 800P02) que introduzem no processo os reagentes desde o parque de tanques até ao tanque de mistura (800T01). Depois do tanque, a bomba volumétrica (800P03) debita o fluido pressurizado para o permutador de calor (800HE01), onde o fluido é aquecido.

Após a pressurização e o aquecimento, a mistura supera as condições supercríticas do metanol e flui para o reator ultrassónico. As reações de transesterificação e de esterificação ocorrem simultaneamente, formando FAME e glicerol que se encontram a altas temperaturas e pressões. A depressurização da mistura ocorre antes da entrada no tanque separador (800T02) de maneira a forçar o *flash* do metanol que não reagiu e da água.

O tanque separador (800T02) possibilita que a corrente gasosa formada (metanol e água) se desloque para a parte superior do tanque, sendo recuperada através da destilação de metanol. O tanque (800T02) termina em fundo cónico facilitando a separação do glicerol do FAME por decantação gravítica.

No Anexo A.2 encontra-se o PFD no formato utilizado pela INCBIO.

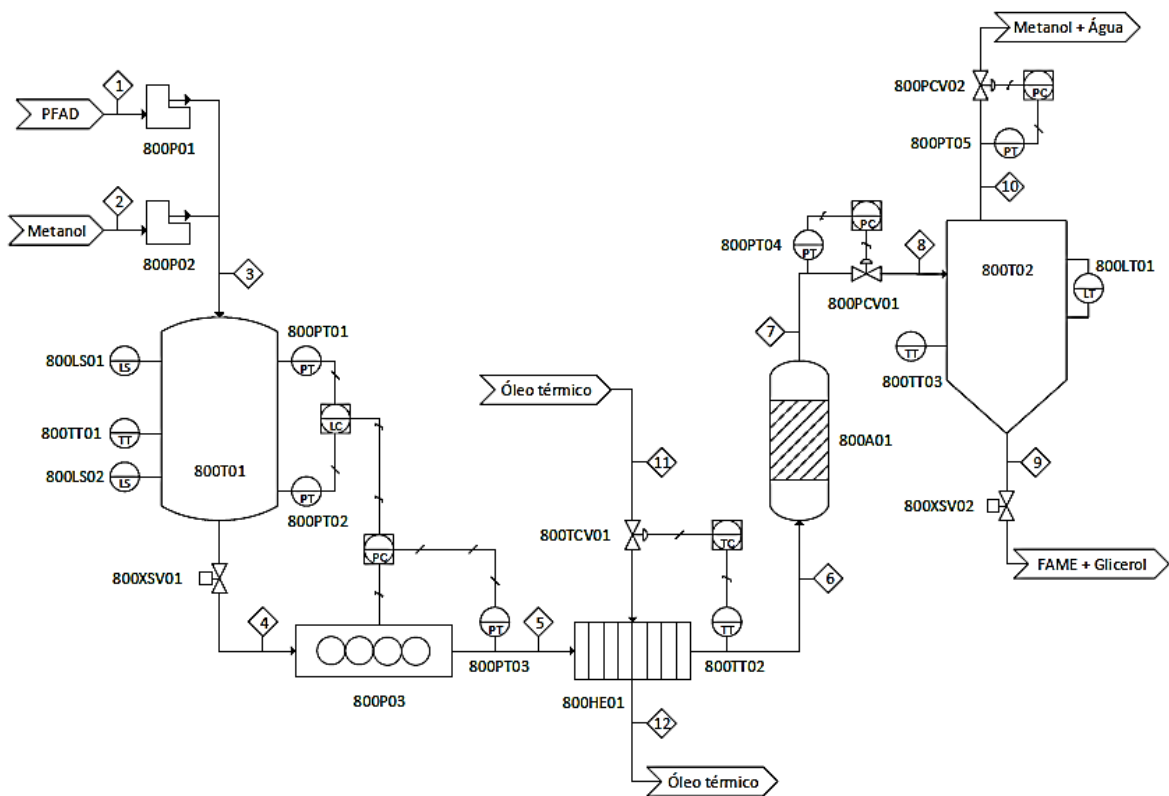


Figura 19 – Diagrama de fluxo do processo da unidade

3.2. Dimensionamento do Processo

Definido o processo, procede-se ao dimensionamento do mesmo a partir do balanço de massa com base na estequiometria das reações envolvidas e no balanço de energia.

A utilização do *software* de simulação de processos químicos ASPEN PLUS nesta tese permitiu conhecer as propriedades dos fluidos do processo (reagentes e produtos). Além disso, também foi possível simular as alterações que os equipamentos provocam no processo, como é o caso da bomba e do permutador que impõem as condições supercríticas e da despressurização da mistura depois do reator ultrassónico para simular o *flash* do metanol e da água.

Quantificação de Reagentes

Na maior parte das vezes no meio industrial não é possível conhecer com exatidão a composição da matéria-prima a ser utilizada. A INCBIO tem de contar com a sua experiência no ramo para apurar uma composição da matéria-prima mais fidedigna. A matéria-prima proposta para este projeto é um desses casos.

Por isso considera-se para fins de dimensionamento que o PFAD é composto por cerca de 90 % (m/m) de FFA (60 % ácido oleico e 40 % de ácido palmítico) e 7,54 % de TG (tripalmitina) conforme a Tabela 10. No entanto, tratando-se de uma matéria-prima natural esta composição pode variar dependendo do fornecedor.

Tabela 10 – Composição e propriedades do PFAD

PFAD		Caudal mássico		Massa Molecular	Densidade
Composição		% m/m	kg h ⁻¹	g mol ⁻¹	kg m ⁻³
TG	Tripalmitina	7,54 %	7,54	807,32	875,20
FFA	Ácido Palmítico	90 %	36	256,42	853,00
	Ácido Oleico		54	282,46	872,27
	Água	0,8 %	0,8	18,00	999,97
	Fósforo	0,05 %	0,05	-	-
	Enxofre	0,01 %	0,01	-	-
	Impurezas	0,8 %	0,8	-	-
	Insaponificáveis	0,8 %	0,8	-	-
Total		100 kg h ⁻¹			

As reações nos processos químicos industriais não são totalmente eficientes. As condições variam ao longo do processo e existem perdas imprevisíveis. Por isso foi considerada uma eficiência de reação de 98,0 % para a transesterificação e para a esterificação, sendo um valor aceitável nas unidades de produção de biodiesel com base no estudo do estado da arte.

A composição de PFAD implica que a produção de FAME ocorra pelas reações de transesterificação e de esterificação, sendo necessário definir o rácio de metanol com TG e com FFA para determinar o caudal de metanol.

O rácio mássico definido de 1:1 (metanol:PFAD) resulta no rácio molar de 15:1 (metanol:TG) e 9:1 (metanol:FFA). A diferença entre os rácios molares para TG e para FFA está relacionada com a estequiometria das reações, pois a reação de transesterificação necessita de um rácio molar maior de metanol para TG.

A Tabela 11 apresenta a distribuição da massa de metanol necessária para as reações de transesterificação e de esterificação, tomando como base 100 kg h⁻¹ de matéria-prima e considerando uma eficiência de 98 %. Os cálculos referentes a esta distribuição encontram-se no Anexo B.1.

Tabela 11 – Massa de metanol necessária para a transesterificação e para a esterificação de ácido palmítico e de ácido oleico

	Transesterificação	Esterificação		Total
		Ácido Palmítico	Ácido Oleico	
Massa de Metanol	4,4 kg	39,68 kg	55,13 kg	100 kg

Balanço de massa com base na estequiometria das reações

As reações que ocorrem no reator ultrassónico consomem metanol, ácido palmítico, ácido oleico e tripalmitina, e produzem FAME, glicerol e água. O FAME produzido a partir da conversão dos FFA é constituído por palmitato de metilo e por oleato de metilo, pela conversão de tripalmitina e de ácido palmítico e pela conversão de ácido oleico, respetivamente.

Os parâmetros necessários (massa molecular e caudal mássico) para realizar o balanço de massa com base na estequiometria das reações encontram-se na Tabela 10 e na Tabela 12. Os coeficientes estequiométricos (α) encontram-se nas equações seguintes. Para efeitos de cálculo do balanço de massa considerou-se um intervalo de tempo de 1 hora.

Tabela 12 - Massa molecular e densidade de palmitato de metilo, oleato de metilo e glicerol

		Massa Molecular (g mol ⁻¹)	Densidade (kg m ⁻³)
FAME	Palmitato de metilo	270,451	853,00
	Oleato de metilo	296,488	872,27
	Glicerol	92,094	1260,00

A estequiometria das reações de transesterificação e de esterificação permite estimar o balanço de massa das reações.

As reações que ocorrem no reator ultrassónico estão representadas na Equação 3, Equação 4 e Equação 5.



Equação 3 – Reação de esterificação de ácido oleico com formação de oleato de metilo



Equação 4 - Reação de esterificação de ácido palmítico com formação de palmitato de metilo



Equação 5 – Reação de transesterificação de tripalmitina com formação de palmitato de metilo

O balanço mássico com base na estequiometria das reações encontra-se na Tabela 13 e os cálculos que suportaram este balanço encontram-se no Anexo B.2.

Tabela 13 – Estimativa do balanço de massa das reações de esterificação e de transesterificação

Reagentes	Massa (kg)		Massa (kg)	
	Inicial	Produtos	Produzida	FAME
TG (tripalmitina)	7,54	Palmitato de metilo	44,64	100,19 kg
Ácido Palmítico	36	Oleato de metilo	55,55	
Ácido Oleico	54	Glicerol	0,84	
Metanol	100	Água	5,83	

Balanco de massa e energia com software de simulação ASPEN PLUS

O ASPEN é um *software* de simulação que auxilia o projeto de processos químicos. O ASPEN PLUS utilizado neste trabalho utiliza modelos matemáticos e uma base de dados para prever o desempenho do processo, sendo um modo iterativo de otimização.

Depois de definido o processo, o utilizador insere os parâmetros de entrada no *software*. Os dados iniciais inseridos no ASPEN PLUS dizem respeito à constituição do PFAD com os seus componentes presentes na base de dados do ASPEN PLUS (tripalmitina, ácido oleico, ácido palmítico e água) e ao metanol. As composições referidas encontram-se representadas anteriormente na Tabela 10 e na Tabela 11. Além da composição, referem-se as temperaturas e pressões a que os reagentes se encontram. Depois de definidas as composições dos reagentes, inserem-se os equipamentos para simular o processo.

O *software* ASPEN PLUS permite definir as condições de operação de cada equipamento. Relativamente às bombas, são definidas as condições de saída do fluido (pressão de saída) e as perdas de carga admissíveis.

Nos permutadores define-se a temperatura de saída do fluido e as condições do aquecimento, sendo possível conhecer a potência calorífica necessária para a transferência de calor. O reator ultrassónico 800A01 é representado por um reator cujas reações que nele acontecem são inseridas no *software*. As condições das reações também podem ser definidas assim como as eficiências de conversão e as perdas localizadas de pressão no equipamento. A simulação do *flash* do metanol e da água é possível representar por uma válvula que despressuriza o fluido. A separação das fases ocorre no tanque decantador gravítico e o ASPEN PLUS permite regular as concentrações de cada fluido para as correntes a separar.

O *design* do processo simulado no ASPEN PLUS encontra-se na Figura 20.

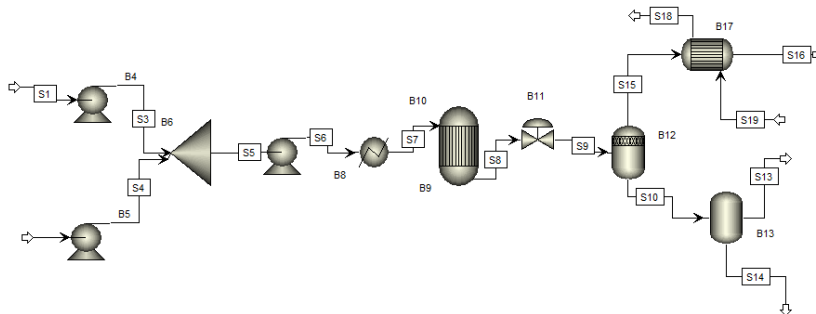


Figura 20 – Esquema do processo no *software* de simulação ASPEN PLUS

Após a estruturação do processo no ASPEN PLUS, a simulação é realizada e são conhecidas as composições e propriedades de cada corrente de processo. As propriedades das correntes principais do processo reportadas pelo ASPEN PLUS encontram-se representadas pela Tabela 14,

Tabela 15 e Tabela 16. O balanço de massa com os valores reportados pelo ASPEN PLUS encontra-se no Anexo B.3.

Tabela 14 - Propriedades do PFAD, do metanol e da mistura dos dois reagentes

		PFAD	Metanol	PFAD + Metanol
Corrente PFD		1	2	4
Corrente ASPEN PLUS		S1	S2	S5
Fase		L	L	L
Caudal	kg h ⁻¹	100	100	200
Temperatura	°C	50	20	33
Pressão	bar	2	2	2
Pressão de vapor	bar	0.01	0.13	0.23
Densidade	kg m ⁻³	868.121	794.346	827.135
Calor específico	kJ (kmol K) ⁻¹	526.406	80.171	129.111
Viscosidade	cP	8.447	0.5755	0.6995
Condutividade Térmica	W (m K) ⁻¹	0.1671	0.2013	0.1858

Tabela 15 - Propriedades da mistura depois da bomba (800P03) e do permutador (800HE01)

		PFAD + Metanol	
		Depois da bomba (800P03)	Depois do permutador (800HE01)
Corrente PFD		5	6
Corrente ASPEN PLUS		S6	S7
Fase		L	L
Caudal	kg h ⁻¹	200	200
Temperatura	°C	38,4	250
Pressão	bar	100	97
Pressão de vapor	bar	0,29	86,37
Densidade	kg m ⁻³	822,904	397,841
Calor específico	kJ (kmol K) ⁻¹	131,054	244,476
Viscosidade	cP	0,687	0,1588
Condutividade Térmica	W (m K) ⁻¹	0,188	0,1256

Tabela 16 - Propriedades do fluido à saída do reator ultrassónico

		FAME + Glicerol + Metanol + Água depois do reator ultrassónico
Corrente PFD		7
Corrente ASPEN PLUS		S8
Fase		L
Caudal	kg h ⁻¹	200,11
Temperatura	°C	250
Pressão	bar	95
Pressão de vapor	bar	80,25
Densidade	kg m ⁻³	416,348
Calor específico	kJ (kmol K) ⁻¹	225,622
Viscosidade	cP	0,1410
Condutividade Térmica	W (m K) ⁻¹	0,1227

A composição do fluido à saída do reator ultrassónico encontra-se na Tabela 17.

Tabela 17 – Composição do fluido à saída do reator ultrassónico dada pelo ASPEN PLUS

Componentes		Massa (kg)					
TG	Tripalmitina	0,1619	Metanol	88,6272			
FFA	Ácido Palmítico	0,7287	FAME	Palmitato de metilo	45,6355	Total	200,11 kg
	Ácido Oleico	1,0931		Oleato de metilo	56,2240		
	Água	6,7345	Glicerol	0,9052			

P&ID – Diagrama de tubulação e instrumentação

O P&ID é o diagrama mais detalhado do processo que mostra a interligação dos equipamentos e a instrumentação utilizada para controlar o processo. Um conjunto padrão de símbolos é usado para compor os desenhos de processo. Durante a fase de conceção de projetos, o P&ID fornece a base para o desenvolvimento de sistemas de controlo do sistema e de segurança.

O esquema representativo do P&ID da unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica está representado pela Figura 21. No Anexo A.3 segue o P&ID desenhado no *AutoCAD Plant 3D* em formato da norma ISO 10628 onde é possível visualizar a identificação de todos os componentes, assim como a identificação das linhas de processo que não se encontram representadas na Figura 21.

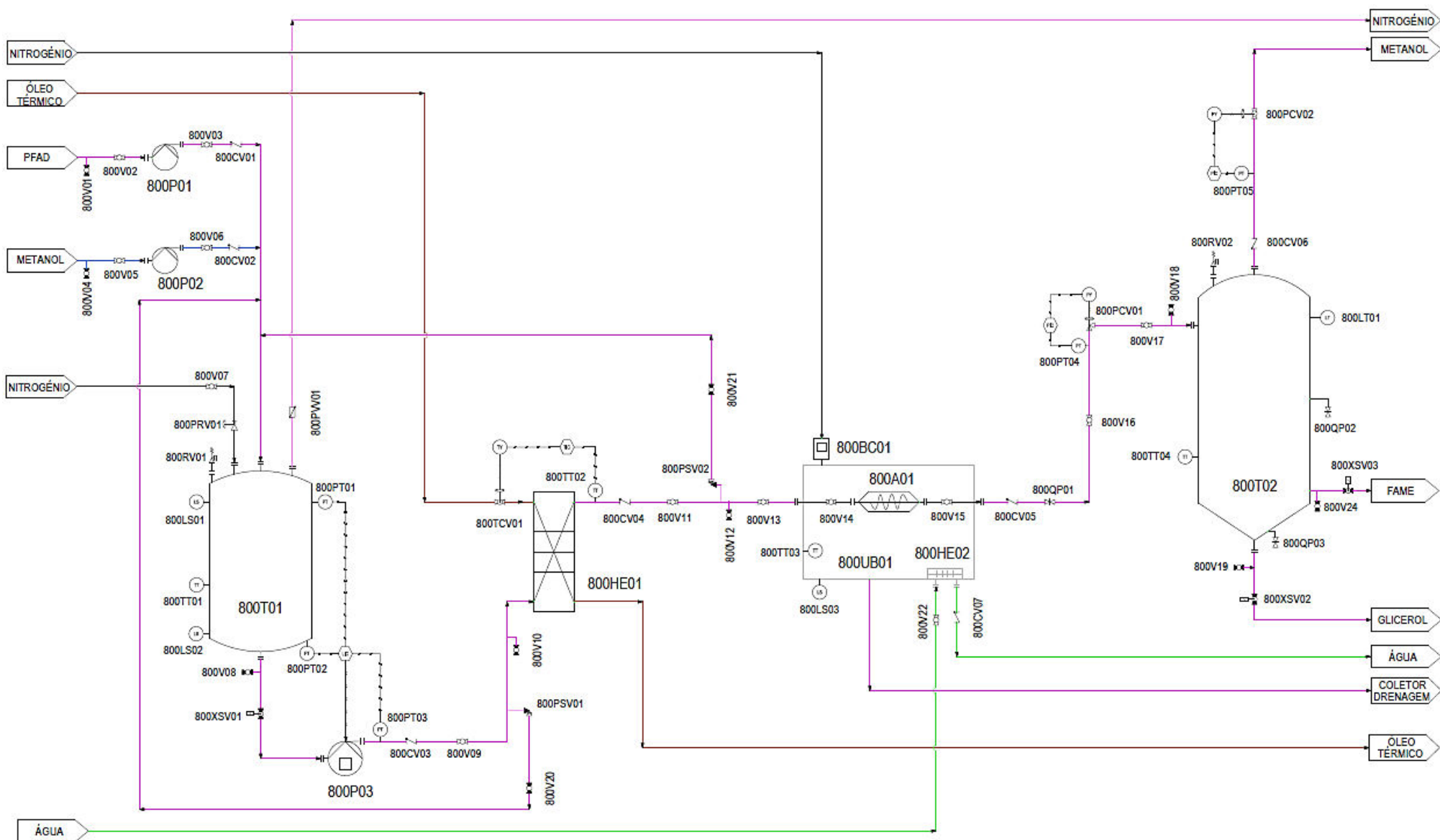


Figura 21 – Esboço representativo do P&ID da produção de biodiesel num reator ultrassônico pela via supercrítica

Uma das alterações visíveis no P&ID em comparação com o PFD é a saída separada do glicerol e do FAME. Relativamente ao PFD da Figura 19, o P&ID acrescenta equipamentos de controlo e instrumentação e, por isso, a identificação final de todos os componentes do processo deve estar definida pelo P&ID.

Como referido anteriormente, a adição dos reagentes ao processo é realizada pelas bombas doseadoras 800P01 e 800P02 que direcionam o PFAD e o metanol para o tanque de mistura 800T01. No tanque de mistura sem agitação 800T01 é regulada a entrada e a saída (ventilação) do nitrogénio pelas válvulas 800PRV01 e 800PVV01, respetivamente. O tanque necessita de estar inertizado com nitrogénio (20 – 30 °C) para evitar a formação de uma atmosfera explosiva, uma vez que o metanol é inflamável.

Relativamente à instrumentação, no tanque 800T01 estão distribuídos dois interruptores de nível, dois transmissores de pressão e um transmissor de temperatura. O interruptor de nível baixo 800LS02 alerta por sinal digital quando deixa de detetar fluido, enquanto o interruptor de nível alto 800LS01 alerta quando deteta fluido. O transmissor de temperatura 800TT01 mede a temperatura a que o fluido se encontra no tanque e envia um sinal analógico ao autómato. A transmissão da temperatura é necessária pois a matéria-prima solidifica à temperatura ambiente. Os transmissores de pressão 800PT01 e 800PT02 enviam um sinal analógico ao autómato que através de um controlador de frequência altera a pressão de funcionamento da bomba volumétrica de alta pressão 800P03. O transmissor de pressão 800PT03 depois da bomba auxilia o controlo de frequência efetuado pelo autómato.

Por requisitos de segurança, a tubagem de alta pressão depois da bomba 800P03 possui uma válvula de alívio de pressão 800PSV01, assim como a tubagem depois do permutador 800HE01. As válvulas 800PSV01 e 800PSV02 quando ativadas aliviam a pressão na linha do processo e o fluido que “libertam” é conduzido para a linha que antecede o tanque 800T01.

A válvula de controlo 800TCV01 controla o caudal de óleo térmico para o permutador 800HE01 conforme o sinal do transmissor de temperatura 800TT02.

O reator ultrassónico 800A01 encontra-se dentro da caixa 800UB01 que se mantém estanque e controlada pelo controlador de inertização 800BC01. Na caixa 800UB01 existe um sistema de arrefecimento representado pelo permutador 800HE02 e assistido pelo transmissor de temperatura 800T03 devido ao sobreaquecimento do reator 800A01. O reator 800A01 e a

sua caixa de alimentação têm de estar protegidos contra o perigo de explosão definido pela regulamentação ATEX, visto o metanol ser um líquido inflamável.

A linha de processo depois da caixa do reator ultrassónico possui um ponto de amostragem 800QP01 de maneira a poder retirar-se uma amostra do produto formado depois do reator.

A válvula de controlo de pressão 800PCV01 permite controlar a despressurização do fluido da alta pressão para a pressão atmosférica, ocorrendo a destilação *flash* do metanol e da água. O fluido depois da válvula de controlo 800PCV01 desloca-se para o tanque de separação 800T02 onde o FAME e o glicerol produzidos depositam no fundo e o metanol e a água saem pelo topo na forma gasosa.

A instrumentação do tanque 800T02 é constituída por um transmissor de nível 800LT01 e um transmissor de temperatura 800TT04. Os pontos de amostragem 800QP02 e 800QP03 permitem retirar uma amostra de FAME e de glicerol, respetivamente.

A regulação da saída do tanque 800T02 pelo fundo cónico é feita pela válvula 800XSV02 e o glicerol que sai é direcionado para a etapa de purificação de glicerol. A outra saída para o FAME é regulada pela válvula 800XSV03, e o fluido é encaminhado para a purificação de FAME. A saída superior é controlada por uma válvula de controlo de pressão (800PCV02), assistida por um transmissor de pressão (800PT05). O metanol e a água que saem pelo topo do tanque 800T02 dirigem-se para a unidade de recuperação do metanol da fábrica da INCBIO.

3.3. Projeto e Construção Mecânica

Após o dimensionamento do processo procede-se ao dimensionamento de alguns dos equipamentos principais do processo.

Os tanques (800T01 e 800T02) e as tubagens são dimensionados respeitando as normas ASME respetivas. De seguida, são apresentadas as especificações das bombas (800P01, 800P02 e 800P03) e do permutador de calor de alta pressão (800HE01), assim como das válvulas de controlo e da instrumentação. O *design* dos tanques 800T01 e 800T02, do reator ultrassónico 800A01, da caixa 800UB01 e do permutador 800HE01 foi executado com recurso a um *software* de desenho CAD 3D *SolidWorks*. Os respetivos desenhos encontram-se no Anexo D.

Com recurso ao *AutoCAD Plant 3D* foi possível definir o *layout* da instalação e traçar a tubagem no desenho 3D da instalação. Os desenhos encontram-se no Anexo D.4.

Tanques

O dimensionamento dos tanques cumpre a norma ASME BPVC – Secção VIII – *Rules for Construction of Pressure Vessels*, e os cálculos encontram-se no Anexo C.1. A norma ASME BPVC seleciona uma gama de materiais de construção conforme as suas aplicações em tanques de pressão e especifica as tensões admissíveis (S) para as várias formas das ligas na Secção II, Parte D. O material selecionado para a construção dos dois tanques foi a liga de aço inoxidável ASME SA 240 G.304 (AISI 304 pela designação americana). A temperatura máxima de operação do tanque para este material é de 816 °C.

O dimensionamento dos componentes do tanque (virola, topo e fundo) são realizados separadamente no que diz respeito à espessura do material de construção. A maior espessura calculada pela norma é a selecionada para o resto dos componentes.

De modo a determinar a espessura mínima (e_{min}) é necessário conhecer o raio interior (R_i), a pressão de operação (P) e as características do material: tensão máxima admissível (S) que depende da temperatura de operação e o fator da eficiência da junta soldada (E).

Para reduzir os custos com o material dos tanques, determina-se um D_i inicial e considera-se um valor *standard* de chapa de aço, normalmente 1000 – 1500 – 2000 mm, a partir do volume (pelo menos, 3 % acima do volume ocupado pelo fluido). No entanto, deve-se verificar se a relação L/D_i está no intervalo entre 1,5 a 3. Deduzido o diâmetro interno, é

possível determinar a espessura mínima do tanque através das fórmulas do código ASME. À espessura mínima calculada deve ser adicionado um intervalo de corrosão do material. Para os fluidos em questão que não são corrosivos, a espessura de corrosão deve-se situar no intervalo de 0,5 – 1 mm.

A Tabela 18 resume o dimensionamento dos tanques 800T01 e 800T02 e as Figura 22 e Figura 23 representam os modelos dos mesmos.

Tabela 18 - Dimensionamento dos tanques 800T01 e 800T02

Tanques			800T01	800T02
Fluido	Caudal de fluido	kg h ⁻¹	200	110,7
	Tempo de residência	horas	1	5
	Volume	m ³	0,242	0,690
Virola	Altura	mm	1000	1500
	Diâmetro externo	mm	570	800
	Espessura	mm	3	4
Topo	Altura	mm	182,5	240
	Espessura	mm	3	4
	Modelo		Semielíptico (2:1 H.E.)	2:1 Semielíptico (2:1 H.E.)
Fundo	Altura	mm	182,5	340
	Espessura	mm	3	4
	Modelo		Semielíptico (2:1 H.E.)	Cónico
	Capacidade máxima	litros	715	1300

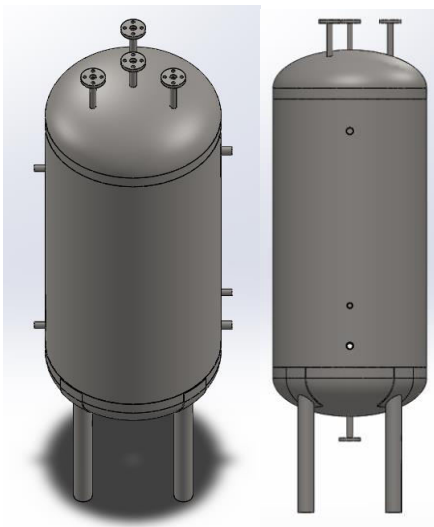


Figura 22 – Tanque 800T01

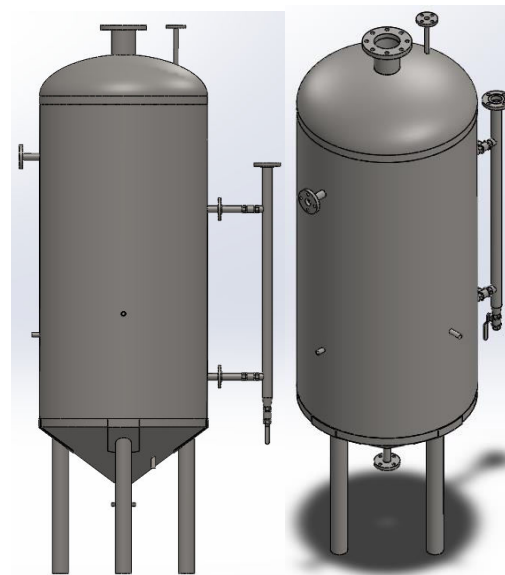


Figura 23 – Tanque 800T02

Tubagem

O dimensionamento dos diâmetros da tubagem da instalação e a seleção do material cumpre a norma ASME B31.3 – *Process Piping*, que permite definir a espessura mínima da tubagem a cumprir e o material. O dimensionamento da tubagem encontra-se no Anexo C.2.

O diâmetro calculado atentando nas velocidades recomendadas e no caudal de fluido pode ser alterado consoante as especificações dos componentes da instalação (especialmente das válvulas) de modo a reduzir a necessidade de usar reduções/expansões. No entanto, as alterações têm de garantir a manutenção das condições definidas do processo.

Neste projeto a especificação da tubagem corresponde à ASME B36.19 – *Wall Thickness Schedule*, para tubagem em aço inoxidável. A norma ASME B36.19 utiliza diâmetros com a designação DN (diâmetro nominal) que corresponde a um diâmetro exterior em mm. Cada DN possui uma gama de espessuras que faz variar o diâmetro interno do tubo.

É necessário ter em conta que a velocidade do fluido correspondente ao diâmetro DN selecionado não deve exceder a velocidade recomendada na tubagem.

O resultado final do dimensionamento da tubagem encontra-se na Tabela 19 e considera as exigências dos fornecedores das válvulas na alteração do DN.

Tabela 19 – Especificações da tubagem

Linha PFD	Fluido	DN	Espessura (mm)	ASME B36.19 Sch	Comprimento aproximado (m)
1	PFAD	15	1,65	Sch5s	10
2	Metanol	15	1,65	Sch5s	10
3	PFAD + Metanol	15	1,65	Sch5s	1
4					1
5					1
6					1
7	FAME + Glicerol + Metanol + Água	25	2,77	Sch10s	1
8					1
9	Glicerol	15	1,65	Sch5s	5
10	Metanol + Água	100	2,11	Sch50s	0,5
11					5
12	FAME	15	1,65	Sch5s	5

Bombas

As bombas são equipamentos críticos no processo e devem ser dimensionadas corretamente, de maneira a evitar a sua operação em vazio e a superar as perdas de cargas da instalação. Relativamente às perdas de carga, estas resultam da perda linear nas tubagens e das perdas localizadas. As perdas de carga lineares dependem do comprimento e da rugosidade da tubagem e variam conforme o regime de fluxo (número de *Reynolds*). As perdas localizadas são devidas aos acessórios da tubagem, válvulas e equipamentos da instalação. A determinação da altura da bomba deve ter em conta as perdas de cargas lineares e as localizadas.

As especificações das bombas encontram-se na Tabela 20 e os cálculos respetivos das perdas de carga encontram-se no Anexo C.3.

Tabela 20 – Especificações das bombas 800P01, 800P02 e 800P03

Bombas		800P01	800P02	800P03	
Entrada de fluido	Fluido	PFAD	Metanol	PFAD + Metanol	
	Fase	Líquida	Líquida	Líquida	
	Caudal	kg h ⁻¹	100	100	200
	Temperatura	°C	50	20	33
	Pressão	bar	2	2	2
	Pressão de vapor	bar	0,01	0.13	0.23
	Densidade	kg m ⁻³	868,121	794,346	827,135
	Calor específico	kJ (kmol.K) ⁻¹	526,406	80,171	129,111
	Viscosidade	cP	8,447	0,5755	0,6995
	Pressão de descarga	bar	3	3	100
Proteção ATEX		-	Zona 2 Ex II 3G	Zona 2 Ex II 3G	
Tipo de bomba		Doseadora	Doseadora	Volumétrica	
Bomba	Potência	kW	0,37	0,37	1,1
	Material		PVC	PVC	AISI 316
	Caixa redutora		12:1	12:1	5:1
	Proteção IP		IP 65	IP 65	IP 55

Permutador de calor 800HE01

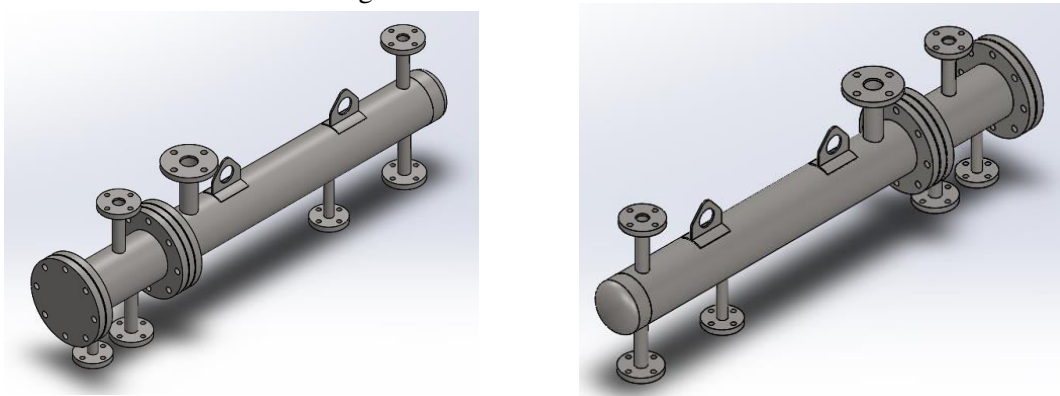
O permutador 800HE01 tem como objetivo o aquecimento da mistura de PFAD e de metanol que se encontra a alta pressão. A configuração mais adequada para o permutador nestas condições é de carcaça e tubos. Este tipo é o mais comum nas refinarias de petróleo e nas grandes instalações de processos químicos, sendo especialmente adequado para aplicações de alta pressão. Este permutador de calor consiste numa carcaça (um vaso de pressão) que reveste um feixe de tubos dentro de si. No caso do permutador 800HE01, o óleo térmico circula dentro dos tubos e a mistura de PFAD e de metanol envolve o feixe de tubos de maneira a transferir calor entre os dois fluidos. As especificações térmicas que o permutador 800HE01 deve cumprir estão presentes na Tabela 21.

No que diz respeito a normas de fabrico destes permutadores, a norma TEMA (*Tubular Exchanger Manufacturers Association*) é a referência mundial neste setor. A norma TEMA é aplicável a permutadores de tubos de diâmetro interior inferior a 1,52 m e com pressão de projeto inferior a 4136,85 bar.

Tabela 21 – Especificações do permutador 800HE01

Permutadores		800HE01			
Fluido		PFAD + Metanol		Óleo térmico	
		Entra	Sai	Entra	Sai
Caudal	kg h ⁻¹	200		-	
Pressão	bar	100	97	5	4
Temperatura	°C	38,4	250	320	280
Densidade	kg m ⁻³	822,9	397,8	868	712
Calor específico	kJ kgK ⁻¹	2,3	4,3	2,82	2,72
Viscosidade	kg ms ⁻¹	0,000687	0,000158	0,000381	0,000492
Condutividade térmica	W mK ⁻¹	0,188	0,1256	0,0977	0,1017
Tipo de permutador		Carcaça e tubos			

Figura 24 – Permutador 800HE01



Reator ultrassónico 800A01 e caixa 800UB01

O reator ultrassónico 800A01 encontra-se protegido pela caixa 800UB01 e é o equipamento mais crítico da instalação. O reator ultrassónico é composto pelo transdutor, o sonotrodo, o invólucro do sonotrodo como é possível ver na Figura 25. A Tabela 22 representa as especificações do reator ultrassónico 800A01 e a Tabela 23 representa o dimensionamento da caixa UB01. O desenho da caixa com o reator encontra-se no Anexo D.3.

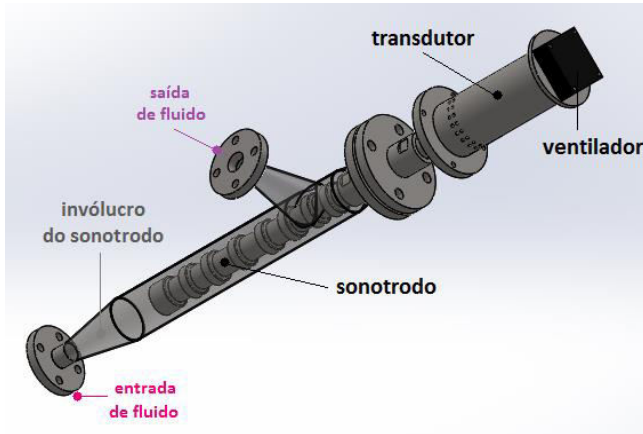


Figura 25 – Reator ultrassónico 800A01

Tabela 22 – Especificações do reator ultrassónico 800A01

Reator	800A01	
Pressão	bar	97
Temperatura	°C	250
Potência	kW	1
Frequência	kHz	20
Material	Titânio e AISI 316	

		Invólucro do sonotrodo
Comprimento	mm	730
DN		65
Espessura	mm	5
Material	AISI 316	

Figura 26 – Caixa do reator ultrassónico 800UB01

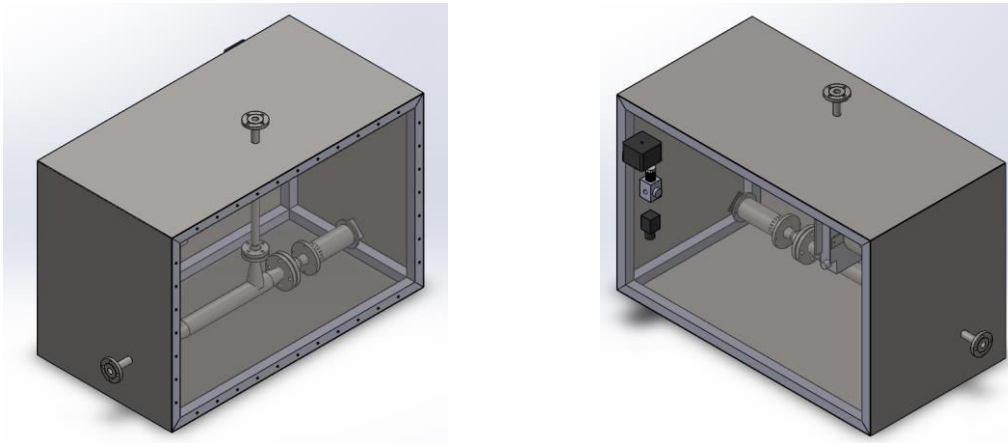
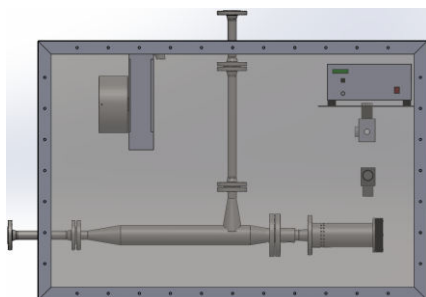


Tabela 23 – Dimensionamento da caixa do reator ultrassónico 800UB01

Caixa	800UB01	
Comprimento	mm	1500
Largura	mm	800
Altura	mm	1000
Proteção ATEX	Zona 2 Ex II 3G	
Controlo de Inertização	Nitrogénio	800BC01



Válvulas de controlo XSV, TCV e PCV

Especialmente nos processos produtivos em regime contínuo, há necessidade de implementar sistemas de controlo das variáveis. O correto dimensionamento de um sistema de controlo numa instalação de produção permite otimizar o processo, economizar energia e reforçar a segurança da instalação. Os principais objetivos do sistema de controlo são o controlo automático e contínuo do processo, a prevenção da inversão do fluxo, a limitação de caudal e o alívio de pressão.

O sistema de controlo pode ser operado por meios elétricos, pneumáticos ou mecânicos e é normalmente constituído por válvulas de controlo, meio de controlo e instrumentação. Por exemplo: o transmissor (instrumentação) envia um sinal ao controlador (meio de controlo) que comanda a válvula de controlo.

As válvulas de controlo automático correspondem a um conjunto de três partes:

- A válvula – restringe mecanicamente o fluido na tubagem;
- O atuador – converte energia elétrica, pneumática ou hidráulica em mecânica (movimento) para a válvula;
- O posicionador – controla o atuador para otimizar o funcionamento da válvula.

Na unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica as válvulas de controlo ocupam um papel importante na instalação. As válvulas responsáveis pelo controlo da temperatura e da pressão são as mais relevantes neste projeto devido à necessidade de obtenção das condições supercríticas. As especificações das válvulas de controlo da unidade de produção de biodiesel encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24 – Especificações das válvulas de controlo do tipo XSV, TCV e PCV

Válvulas de Controlo		800XSV01	800TCV01	800PCV01	800PCV02	800XSV02	800XSV03
Controlo		Caudal	Temperatura	Pressão	Pressão	Caudal	Caudal
Atuador		Solenoide	Diafragma	Diafragma	Diafragma	Solenoide	Solenoide
Válvula		Globo	Globo	Angular	Globo	Globo	Globo
Fluido		PFAD + Metanol				Glicerol	FAME
Temperatura	°C	<50	280 - 250	250	100 - 110	100	100
Pressão	1	bar	+/- 2	+/- 3	97	1	1
	2		+/- 2	+/- 3	1	0,03	+/- 1
Material		AISI 304	AISI 304	AISI 316	AISI 316	AISI 304	AISI 304

Instrumentação LS, TT, PT e LT

A instrumentação é parte essencial das instalações industriais, pois permite a medição e os ajustes necessários das variáveis nos processos produtivos, fornecendo recursos automatizados. Desempenha um papel significativo na colheita de dados acerca do funcionamento dos equipamentos, bem como na transmissão de dados recolhidos sobre a estabilidade da produção. Além da facilidade do controlo automatizado numa sala de controlo, uma das maiores concretizações da engenharia de instrumentação é o suporte dado aos operários no controlo das suas funções, salvaguardando eventuais acidentes de trabalho.

A instrumentação da unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica que assiste o sistema de controlo da instalação encontra-se na Tabela 25.

Tabela 25 – Especificações da instrumentação do tipo LS, PT, TT e LT

Instrumentação	Tipo	Fluido	Temperatura	Pressão	Proteção	
			°C	bar	IP	ATEX
800LS01	Interruptor de nível	PFAD + Metanol	33	2	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800LS02	Interruptor de nível	PFAD + Metanol	33	2	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800TT01	Transmissor de temperatura	PFAD + Metanol	33	2	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800PT01	Transmissor de pressão	PFAD + Metanol	2	2	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800PT02	Transmissor de pressão	PFAD + Metanol	2	2	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800PT03	Transmissor de pressão	PFAD + Metanol	100	100	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800TT02	Transmissor de temperatura	PFAD + Metanol	250	100	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800TT03	Transmissor de temperatura	Ar/Nitrogénio	80	3	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800LS03	Interruptor de nível	PFAD + Metanol	250	3	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800PT04	Transmissor de pressão	FAME + Metanol	250	100	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800TT04	Transmissor de temperatura	FAME + Glicerol	100	1	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800LT01	Transmissor de nível	FAME + Glicerol	100	1	IP 65	Zona 2 Ex II 3G
800PT05	Transmissor de pressão	Metanol + Água	100	1	IP 65	Zona 2 Ex II 3G

Layout da instalação

O projeto e dimensionamento da instalação de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica da presente tese teve em consideração o espaço de construção desta nas instalações da INCBIO.

Visto dois dos principais objetivos serem a redução dos custos de produção e o scale-up para nível industrial da produção de biodiesel pela via supercrítica, a solução proposta para o *layout* da instalação permite a construção de uma instalação compacta e com tubagem sem dispositivos que provoquem perdas de carga desnecessariamente.

O *layout* proposto para o processo de transesterificação supercrítica situa a instalação num módulo com cerca de 4 metros de comprimentos, 2 metros de largura e 3 metros de altura.

O esquema do *layout* proposto encontra-se na Figura 27 e um esquema do desenho 3D encontra-se na Figura 28.

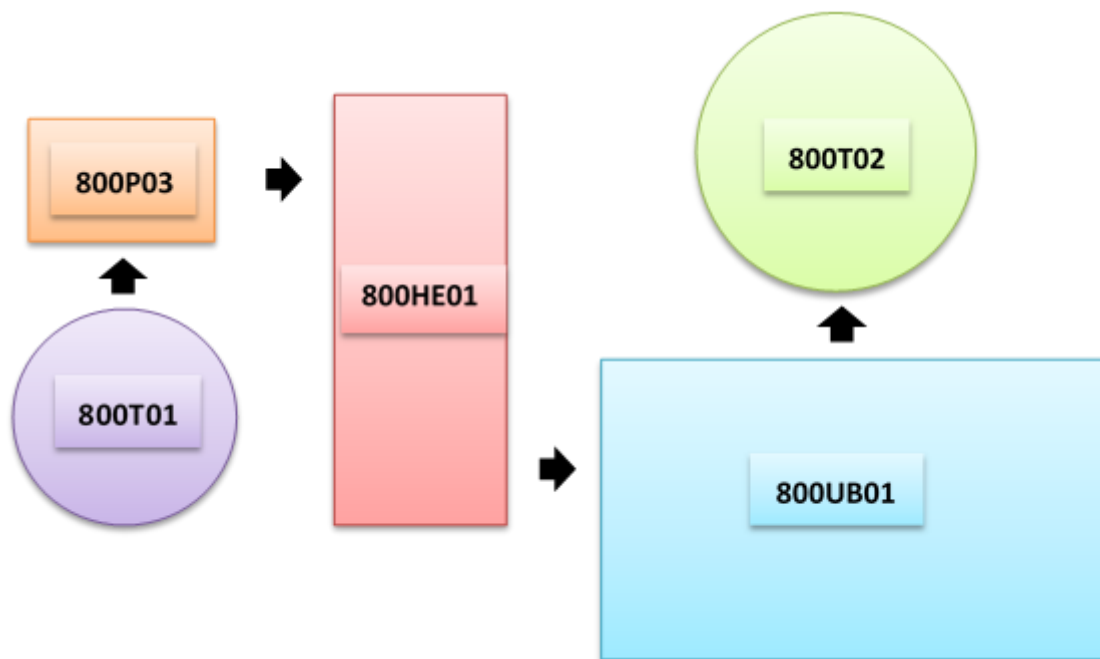


Figura 27 – Esquema do *layout* da instalação

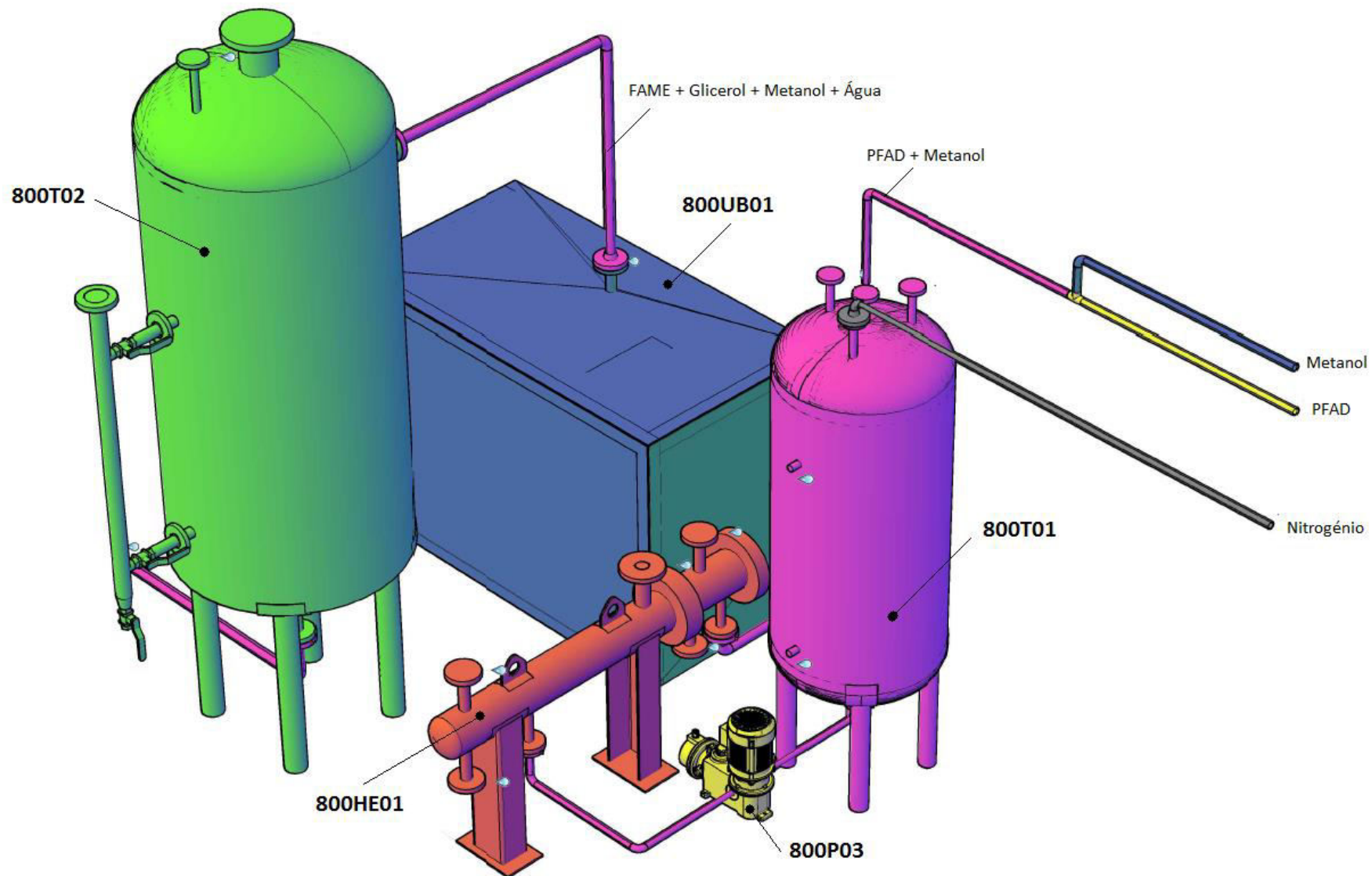


Figura 28 – Esquema do desenho 3D da instalação de produção de biodiesel pela via supercrítica

4. Análise Económica das Unidades de Produção de Biodiesel

O presente capítulo compreende uma análise económica comparativa entre uma unidade de transesterificação catalítica num reator ultrassónico e a unidade de transesterificação num reator ultrassónico em condições supercríticas projetada nesta tese. Inicialmente são listados os componentes da instalação de produção de biodiesel por transesterificação com metóxido de sódio da INCBIO e respetivas estimativas de custos. De seguida, é facilitada a comparação da instalação referida com a unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica.

A análise económica comparativa dos custos de construção efetuada neste trabalho foi realizada com base em dois pilares fundamentais:

- Consulta de fornecedores para equipamentos, instrumentação, válvulas de controlos e outros
- Estimativa dos custos totais

Para a análise económica foram consultados diversos fornecedores, entre estes fornecedores da INCBIO mas também outros fornecedores que não trabalham com a INCBIO.

Os fornecedores escolhidos foram os que apresentaram melhor relação qualidade/preço nas suas propostas. Por motivos de confidencialidade da INCBIO não serão divulgados os fornecedores consultados nem os fornecedores selecionados.

Relativamente à estimativa de custos de construção das instalações, estes também não serão divulgados detalhadamente por motivos de confidencialidade. No entanto, serão apresentadas estimativas percentuais de custos associados a cada uma das instalações em comparação.

Importa ainda salientar que as estimativas percentuais apresentadas nesta análise são apenas válidas para as instalações em estudo. Estas estimativas de custos serão sempre dependentes de:

- Validade das propostas dos fornecedores
- Capacidade mássica/volumétrica das instalações
- Matéria-prima e processo de produção
- Condições de operação e utilidades

4.1. Instalação de produção de biodiesel por transesterificação catalítica homogénea

A unidade de produção de biodiesel por transesterificação catalítica da INCBIO compreende os módulos: desgomagem (120), branqueamento (150), esterificação ácida (320) e transesterificação (350).

Nesta unidade a desgomagem tem como objetivo a remoção das gomas. O ácido fosfórico reage com o PFAD e as gomas formadas são separadas do PFAD desgomado por centrifugação. O PFAD desgomado é encaminhado para o módulo de branqueamento onde entra em contacto com agentes branqueadores, sendo posteriormente filtrado. A última fase do pré-tratamento é a esterificação ácida que se realiza em 3 passos, devido à elevada quantidade de FFA. O metanol é adicionado ao PFAD desgomado e branqueado produzindo FAME através da conversão de FFA. Findas estas etapas, o PFAD encontra-se (maioritariamente) livre de FFA e preparado para reagir com o metóxido de sódio produzindo assim FAME na unidade de transesterificação.

A contabilização dos componentes das unidades para a estimativa de custos atenta nos seguintes componentes:

- Equipamentos – tanques, bombas, permutadores, agitadores mecânicos, reatores ultrassónicos e centrifugadoras
- Válvulas de controlo – TCV, PCV, FCV e XSV
- Instrumentação – FT, PT, TT, LS, LT e PI
- Outros dispositivos – PRV, PVV e RV

A estimativa percentual de custos com as unidades de pré-tratamento (desgomagem, branqueamento e esterificação ácida) encontra-se na Tabela 26.

Tabela 26 - Estimativa percentual de custos com as unidades de pré-tratamento

	Unidades de pré-tratamento		
	Desgomagem	Branqueamento	Esterificação Ácida
Custos do pré-tratamento	20 – 25 %	20 – 25 %	50 – 60 %

A partir da Tabela 26 é possível verificar que mais de 50 % dos custos das unidades de pré-tratamento concentram-se no módulo de esterificação ácida.

No global das unidades de pré-tratamento, o grupo que compreende maiores custos é o grupo dos equipamentos (cerca de 45 % dos custos totais com as unidades de pré-tratamento), seguido da instrumentação e das válvulas de controlo.

Em relação à unidade de transesterificação, a maior concentração dos custos ronda os 55 % em equipamentos. Como nas unidades de pré-tratamento, a segunda parcela maior corresponde à instrumentação e em terceiro as válvulas de controlo.

A estimativa dos custos da instalação de produção de biodiesel por transesterificação de PFAD com os módulos de pré-tratamento e de transesterificação encontra-se na Tabela 27.

As etapas de pré-tratamento compreendem a maior parte dos custos na produção de biodiesel até ao módulo de transesterificação.

Tabela 27 – Estimativa percentual total dos custos da instalação de produção de biodiesel por transesterificação catalítica

Módulos	Pré-tratamento	Transesterificação
Custos totais	75 – 85 %	15 – 25 %

4.2. Unidade de produção de biodiesel por transesterificação de PFAD com metanol num reator ultrassónico pela via supercrítica

A unidade de produção de biodiesel por transesterificação de PFAD com metanol num reator ultrassónico pela via supercrítica da INCBIO contém a transesterificação supercrítica (800). Nesta unidade o PFAD é inserido no reator ultrassónico juntamente com o metanol em condições supercríticas, sem passar pelas etapas de pré-tratamento como na instalação anterior.

A lista de material para a construção da unidade de produção de biodiesel por transesterificação supercrítica encontra-se Tabela 28.

A contabilização dos componentes da unidade de transesterificação supercrítica para a estimativa de custos atenta: nos equipamentos (tanques, bombas, permutadores, reator ultrassónico e caixa do reator); válvulas de controlo (TCV, PCV e XSV); instrumentação (PT, TT, LS e LT) e outros dispositivos (PRV, PVV, PSV e RV)

Tabela 28 – Lista de material da unidade de produção de biodiesel pela via supercrítica

		Total			Total
Equipamentos	Tanques	2	Tubagem	PVV e PRV	2
	Bombas	3		Quality Points	3
	Permutadores	2		Instrumentação	13
	Reatores ultrassónicos	1		Caixa ATEX	1
	Válvulas de Controlo	6		Controlador de inertização	1
	Válvulas de segurança	5		Tubo DN 15	30
	Válvulas Manuais	23		Tubo DN 25	5
	Check Valves	7		Tubo DN 100	1

A estimativa percentual de custos com a unidade de transesterificação supercrítica encontra-se na Tabela 29.

Da análise dos custos conclui-se que a maior concentração dos custos envolve os equipamentos. Por outro lado, a instrumentação é das menores parcelas dos custos com cerca de 14 % dos custos totais.

Tabela 29 – Estimativa percentual de custos com a unidade de transesterificação supercrítica

	Transesterificação Supercrítica
Equipamentos	40 - 45 %
Válvulas de Controlo	32 - 36 %
Instrumentação	12 - 16 %
Outros	5 - 15 %

4.3. Análise comparativa das unidades de produção de biodiesel

Ambas as unidades de produção de biodiesel concentram em cerca de 50 % os seus custos nos equipamentos. A instalação da transesterificação catalítica necessita de maior quantidade de instrumentação devido às etapas de pré-tratamento, enquanto a instalação de condições supercríticas exige válvulas de controlo específicas para a pressão e temperatura utilizadas.

A unidade de produção de biodiesel por transesterificação recebe 1 tonelada por hora de PFAD do parque de tanques, enquanto a unidade de produção de biodiesel por transesterificação de PFAD com metanol num reator ultrassónico pela via supercrítica admite 100 kg h⁻¹.

De maneira a poder concretizar-se uma comparação justa, os custos da unidade do método supercrítico utilizados na comparação correspondem aos de uma unidade com 1000 kg h⁻¹ de PFAD e os fornecedores consultados para cada componente foram os mesmos.

Posto isto, a estimativa de custos da instalação de produção de biodiesel por transesterificação de 1000 kg h⁻¹ de PFAD pela via supercrítica sofre um aumento de 355 %. É possível verificar o aumento percentual dos custos na Tabela 30.

Apesar das condições de operação (temperatura, pressão e rácio molar) se manterem, o dimensionamento dos componentes da instalação para esta quantidade sofre mudanças significativas devido aos caudais.

Em relação às válvulas de controlo, esta alteração é muito significativa no diâmetro das válvulas, fazendo aumentar o custo destas numa proporção maior do que nos outros componentes. No que diz respeito à instrumentação, a grande diferença verifica-se no aumento do comprimento das sondas. Com o aumento da instalação também é necessário instrumentação adicional como os indicadores de pressão e de temperatura e dispositivos de controlo de caudal.

Tabela 30 – Estimativa do aumento de custos da instalação supercrítica com 1000 kg h⁻¹ de PFAD

	Transesterificação Supercrítica
Equipamentos	+ 30 - 40 %
Válvulas de Controlo	+ 45 - 55 %
Instrumentação	+ 5 - 10 %
Outros	+ 5 - 10 %
Custo Total	+ 355 %

Relativamente ao resto dos equipamentos, os custos com os materiais dos tanques aumentam numa proporção de cerca de 2,5 €/kg de material acrescentado.

O aumento de custos nas bombas é pouco significativo. Aliás, o custo das bombas doseadoras chega a ser menor, porque os caudais da gama dos 1000 kg h⁻¹ são mais utilizados na indústria e a variedade de bombas é maior para estas gamas. Em relação à bomba de alta pressão, o mercado apresenta mais opções para esta gama de caudais e verifica-se um ligeiro aumento no preço.

As alterações no reator ultrassónico são reduzidas e, por isso, o seu custo não sofre alterações expressivas. O reator ultrassónico para a produção de biodiesel da INCBIO é capaz de processar um maior caudal de fluido de processo. Para instalações de maior dimensão, há necessidade de utilizar mais do que um reator ultrassónico.

Posto isto, a análise económica comparativa, para a mesma quantidade de matéria-prima, permite concluir que os custos de construção da instalação para a produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica são menores em cerca de 35 - 40 % relativamente aos custos de construção da instalação convencional. Esta comparação tem como base o custo dos equipamentos, das válvulas de controlo e da instrumentação, não sendo contabilizados custos com reagentes e o consumo de energia.

No que respeita ao metanol, a quantidade introduzida em cada instalação é quase a mesma apesar do rácio molar de metanol para PFAD da transesterificação convencional ser muito menor que o da transesterificação supercrítica. Contudo, a maior quantidade de metanol utilizada na instalação convencional deve-se às etapas de esterificação ácida. Sendo assim, é possível prever que o custo com metanol será aproximadamente o mesmo nas duas instalações.

As condições de operação (temperatura e pressão) da instalação de produção de biodiesel pela via supercrítica são mais elevadas que as da instalação convencional. As condições supercríticas implicam um maior consumo de energia dos equipamentos e de utilidades, o que resulta num aumento dos custos. O fluido de aquecimento utilizado no permutador 800HE01 necessita de características específicas, sendo o seu custo superior ao utilizado na instalação da transesterificação catalítica.

5. Considerações Finais e Perspetivas Futuras

Neste capítulo são apresentadas algumas apreciações acerca da produção de biodiesel e as principais conclusões do trabalho desenvolvido nesta tese, assim como as perspetivas para trabalhos futuros.

5.1. Considerações finais

No atual contexto energético, o biodiesel surge como um combustível renovável cuja intensidade de utilização tem vindo a crescer na Europa. De um ponto de vista técnico-económico, o biodiesel representa uma possibilidade de reduzir a dependência do setor dos transportes dos combustíveis fósseis.

A demanda do biodiesel tem vindo a crescer significativamente, à medida que os consumidores usam cada vez mais combustíveis amigos do ambiente e de acordo com as metas estratégicas que as políticas nacionais e internacionais requerem que sejam cumpridas.

Considerando que o domínio da matéria-prima para a produção de biodiesel pertence às culturas oleaginosas de 1ª geração, também utilizadas para consumo humano, são levantadas questões acerca da sustentabilidade e dos impactos ambientais, sociais e económicos da sua utilização como matéria-prima. Apesar do fornecimento de óleo vegetal para a produção de biodiesel ser limitado, a procura contínua pode interferir diretamente com a cadeia alimentar humana ao reclamar terreno arável e de cultura para oleaginosas, intensificando a desflorestação, a irrigação artificial dos solos e a utilização de pesticidas e fertilizantes.

A sustentabilidade da produção de biodiesel é um fator importante que os investigadores, as empresas e as instituições governamentais devem ponderar, em particular na procura de soluções que atentem na utilização de matéria-prima de 2ª e 3ª geração, na redução da pegada ecológica, na redução de fertilizantes e pesticidas nas culturas de oleaginosas e no cumprimento de melhores políticas de sustentabilidade.

A utilização de matéria-prima que não compita diretamente com os óleos para consumo humano é uma opção viável para uma produção de biodiesel sustentável, além de ser de menor custo. Uma das vantagens desta opção é a valorização de resíduos, sendo exemplo os resíduos do processamento de gorduras animais e de óleos vegetais e o óleo alimentar usado.

É possível concluir que os principais desafios que a produção de biodiesel atravessa são relativos ao acesso a matéria-prima suficiente para corresponder satisfatoriamente à procura de biodiesel e à competitividade dos custos de produção, sem comprometer o desenvolvimento sustentável e a qualidade do combustível. No entanto, este desafio pode ser superado ao recorrer a matéria-prima de baixo custo para a produção de biodiesel e à utilização de tecnologias que garantam um maior rendimento, como descrito neste trabalho.

A presente tese de mestrado teve como principal objetivo o projeto e dimensionamento de uma unidade de produção de biodiesel por transesterificação não-catalítica num reator ultrassônico em condições supercríticas de pressão e temperatura. O trabalho desenvolvido utiliza a combinação simultânea da tecnologia ultrassônica com as condições supercríticas para a produção de biodiesel, com o intuito de viabilizar esta técnica à escala industrial. Este propósito compreende também a redução dos custos de produção com a possibilidade de utilização de diversas matérias-primas, com ou sem pré-tratamentos.

Para tal, o trabalho inicial desenvolvido incidiu numa revisão do estado da arte sobre a produção de biodiesel em condições supercríticas e a produção de biodiesel assistida por tecnologia ultrassônica, que se debruçou sobretudo nas condições de operação e nas suas vantagens e desvantagens.

Sobre o estudo do estado da arte, é possível concluir que a transesterificação em condições supercríticas necessita de rácios molares de metanol:óleo maiores, assim como temperatura e pressão maiores. Este método surge como uma solução, sem catalisador, que procura reduzir os custos de produção de biodiesel ao utilizar matéria-prima de menor qualidade. Verificou-se que existe uma lacuna na literatura acerca dos estudos da cinética da reação, do equilíbrio das fases e da configuração dos reatores supercríticos.

Acerca da inclusão da tecnologia ultrassônica na produção de biodiesel pela via supercrítica, o estudo do estado da arte mostra que esta assiste a mistura dos reagentes antes de serem impostas as condições supercríticas, ou seja, os reatores ultrassônicos não operam em condições supercríticas. Com efeito, verifica-se que a combinação simultânea das condições supercríticas num reator ultrassônico não possui bases de investigação na literatura por ser uma técnica inovadora. Além disso, a influência da temperatura e da pressão nos reatores ultrassônicos não tem sido alvo de estudos, embora estes parâmetros sejam cruciais no desenvolvimento desta tecnologia para a produção de biodiesel tanto por transesterificação catalítica como não catalítica.

Como tal, um maior investimento deve ser realizado na construção de plantas piloto como a que se projeta neste trabalho, de forma a demonstrar a viabilidade técnica e económica do processo, gerar dados importantes para o *scale-up* e produzir produto suficiente para a realização de testes e promover o conceito. Os principais fatores a considerar para garantir a

viabilidade económica das plantas piloto dizem respeito ao preço da matéria-prima, do glicerol e do biodiesel produzido, ao custo de capital fixo e à capacidade da planta.

Com base no estudo do estado da arte, definiu-se que a unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica opera com as seguintes condições: 250°C, 95 bar e rácio mássico de 1:1 (metanol:PFAD). O dimensionamento e *design* do processo para as condições definidas realizou-se com recurso a diversas ferramentas (estequiometria das reações químicas, normas e legislação aplicáveis e *softwares* de simulação e desenho) que possibilitaram a conclusão deste trabalho.

Considerando os estudos consultados e as condições definidas, a utilização do *software* de simulação ASPEN PLUS permitiu conhecer as propriedades e características dos fluidos de processo ao longo do sistema. Foi um fator importante porque as informações reportadas pelo simulador foram as dadas aos fornecedores para determinarmos, em conjunto, as melhores soluções técnicas para cada parte do processo. Foi especialmente fundamental para o dimensionamento das válvulas de controlo sendo o *software* utilizado para simular diversas opções discutidas com os fornecedores.

Com vista à construção da instalação, é necessário incluir no trabalho desenhos detalhados dos equipamentos e do *layout* da instalação. Os desenhos dos tanques 800T01 e 800T02, do permutador 800HE01, do reator ultrassónico 800A01 e da caixa ATEX 8000UB01 para o reator foram elaborados no *software SolidWorks*. Estes desenhos fornecem ao departamento de produção da INCBIO, a informação necessária para os construir de acordo com as normas ASME de construção, que também tiveram um papel importante no dimensionamento dos mesmos.

O trabalho desenvolvido nesta tese sobre o projeto da unidade de produção de biodiesel num reator ultrassónico em condições supercríticas demonstra que as condições de operação requeridas acarretam maiores exigências no projeto, *design*, construção e manutenção da instalação. Atualmente existem várias normas nacionais e internacionais a seguir como diretivas, cujo cumprimento assegura a segurança e viabilidade da instalação.

A consulta de fornecedores efetuada permitiu verificar que o mercado disponibiliza várias soluções que permitem uma construção técnica da instalação que assegure o cumprimento da legislação e normas aplicáveis.

Um dos obstáculos encontrados na fase de projeto foi a procura de equipamentos industriais que considerem os caudais e as condições propostas. Os caudais da unidade projetada nesta tese são baixos, comparados com os utilizados na indústria de grande escala e, por isso, as opções existentes no mercado são mais limitadas. A constante interação com os fornecedores foi crucial para encontrar soluções que satisfizessem os requisitos do processo. A discussão e troca de ideias com os fornecedores permite-me concluir que as condições do processo podem ser implementadas em instalações de grande escala.

Considerando o estudo realizado sobre a construção técnica da instalação e visando o *scale-up* do projeto para uma produção industrial de grande escala, a instalação supercrítica projetada possui um *layout* compacto e de fácil acesso para manutenção, sendo adequado para implementar como modelo industrial. Uma das particularidades do projeto, além do reator ultrassónico para condições supercríticas, é a realização da separação das fases gasosas de metanol e de água das fases líquidas de FAME e de glicerol numa só etapa.

A unidade projetada teve em consideração os custos de construção com o propósito de reduzir os custos de produção do biodiesel em comparação com as unidades de produção de biodiesel convencionais. Nesses sentido, foi concretizada uma análise dos custos de construção entre a unidade de produção de biodiesel por transesterificação pela via supercrítica e a unidade de produção de biodiesel por transesterificação catalítica homogénea. Conclui-se da análise efetuada que é possível reduzir os custos de construção em cerca de 35 – 40 % ao edificar uma instalação pela via supercrítica em vez da instalação de produção de biodiesel convencional.

Em suma, a unidade de produção de biodiesel por transesterificação pela via supercrítica projetada nesta tese é uma solução construtiva viável com capacidade de reduzir os custos de produção de biodiesel e de ser implementada para a produção de biodiesel a uma escala industrial utilizando qualquer tipo de matéria-prima.

5.2. Perspetivas futuras

A viabilidade técnica e económica da unidade de produção de biodiesel foi comprovada na presente tese de mestrado sendo perspetivada a sua construção nas instalações da INCBIO. Com o intuito de continuar o trabalho iniciado nesta área, serão realizados testes ao processo após a construção da unidade de produção de biodiesel por transesterificação supercrítica num reator ultrassónico, assim como a obtenção da patente para o processo.

A realização dos testes de produção de biodiesel na unidade projetada possibilitará retirar mais conclusões acerca:

- Da utilização de qualquer tipo de matéria-prima neste tipo de unidade
- Da qualidade do biodiesel produzido por esta via
- Da variação e influência dos parâmetros de reação (temperatura, pressão, rácio metanol:matéria-prima e tempo de reação), assim como dos parâmetros de operação do reator ultrassónico
- Da utilização combinada da tecnologia ultrassónica com o método supercrítico
- Do desgaste dos componentes sujeitos à circulação de fluidos supercríticos
- Das condições de segurança

O trabalho desenvolvido ao longo desta tese de mestrado envolveu o estudo do estado da arte e o desenvolvimento de um projeto de construção, que servem de contributo para investigações futuras em relação à produção de biodiesel pela via supercrítica e com tecnologia ultrassónica. Neste sentido, considera-se que mais investigações devem ser realizadas nos seguintes aspetos:

- Adaptação das condições supercríticas à produção industrial de biodiesel
- Influência da pressão e da temperatura na propagação das ondas ultrassónicas
- Configurações de reatores ultrassónicos para condições supercríticas
- Reaproveitamento do calor fornecido nas instalações supercríticas
- Redução dos consumos de energias nos processos sobre condições supercríticas

Dada a importância do tema, considera-se que há muito a percorrer no campo da investigação sendo portanto um campo fértil de trabalhos para outros investigadores.

Referências Documentais

- [1] L. Reijnders, “Conditions for the sustainability of biomass based fuel use,” *Energy Policy*, vol. 34, no. 7, pp. 863–876, May 2006.
- [2] A. Demirbas, “Importance of biodiesel as transportation fuel,” *Energy Policy*, vol. 35, no. 9, pp. 4661–4670, Sep. 2007.
- [3] J. C. Pasqualino, D. Montané, and J. Salvadó, “Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, no. 10, pp. 874–879, Oct. 2006.
- [4] C. da Silva and J. V. Oliveira, “Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 2, pp. 271–285, Jun. 2014.
- [5] G. Knothe, J. H. Van Gerpen, and J. Krahl, *The biodiesel handbook*, vol. 1. 2005.
- [6] C. Carraretto, A. Macor, A. Mirandola, A. Stoppato, and S. Tonon, “Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations,” in *Energy*, 2004, vol. 29, no. 12–15 SPEC. ISS., pp. 2195–2211.
- [7] G. Knothe, “Analyzing biodiesel: Standards and other methods,” *JAACS, Journal of the American Oil Chemists’ Society*, vol. 83, no. 10, pp. 823–833, 2006.
- [8] B. L. Salvi and N. L. Panwar, “Biodiesel resources and production technologies - A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 6, pp. 3680–3689, Aug-2012.
- [9] “Comissão Europeia - Agricultura e Desenvolvimento Rural,” 2013. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/agriculture/index_pt.htm.
- [10] “United States Department of Agriculture,” 2013. [Online]. Available: http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome?navid=AGENCY_REPORTS.
- [11] T. Issariyakul and A. K. Dalai, “Biodiesel from vegetable oils,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 446–471, Mar. 2014.

- [12] S. Mekhilef, S. Siga, and R. Saidur, "A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 4, pp. 1937–1949, May-2011.
- [13] S. Sumathi, S. P. Chai, and A. R. Mohamed, "Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 9, pp. 2404–2421, Dec. 2008.
- [14] A. Karmakar, S. Karmakar, and S. Mukherjee, "Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 19, pp. 7201–7210, 2010.
- [15] C. Zambiasi, Rui; Przybylski, Roman; Zambiasi, Moema; Mendonça, "Fatty acid composition of vegetable oils and fats," Curitiba, 25, 2007.
- [16] N. Dunford, "Oil and Oilseed Processing III," *Food Technol. Fact Sheet*, 2013.
- [17] V. Gibon, W. De Greyt, and M. Kellens, "Palm oil refining," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 109, no. 4, pp. 315–335, 2007.
- [18] J. Van Gerpen, "Biodiesel processing and production," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 10, pp. 1097–1107, Jun. 2005.
- [19] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. a. Bruce, and J. G. Goodwin, "Synthesis of biodiesel via acid catalysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 14, pp. 5353–5363, 2005.
- [20] A. Demirbas, "Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 31, no. 5–6, pp. 466–487, Jan-2005.
- [21] E. M. Shahid and Y. Jamal, "Production of biodiesel: A technical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4732–4745, Dec. 2011.
- [22] A. Demirbaş, "Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey," *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, no. 13, pp. 2093–2109, Aug. 2003.
- [23] E. N. Ali and C. I. Tay, "Characterization of biodiesel produced from palm oil via base catalyzed transesterification," in *Procedia Engineering*, 2013, vol. 53, pp. 7–12.

- [24] K. Kapilakarn and A. Peugtong, "A comparison of costs of biodiesel production from transesterification," *Int. Energy J.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–6, 2007.
- [25] P. Krammer and H. Vogel, "Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 16, no. 3, pp. 189–206, Jan. 2000.
- [26] S. Saka, D. Kusdiana, and E. Minami, "Non-catalytic biodiesel fuel production with supercritical methanol technologies," *J. Sci. Ind. Res.*, vol. 65, pp. 420–425, 2006.
- [27] A. Islam, Y. H. Taufiq-Yap, E. S. Chan, M. Moniruzzaman, S. Islam, and M. N. Nabi, "Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production," *Energy Conversion and Management*, vol. 88, pp. 1200–1218, Dec-2014.
- [28] S. Saka and D. Kusdiana, "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, no. 2, pp. 225–231, 2001.
- [29] D. Kusdiana and S. Saka, "Biodiesel for Diesel Fuel Substitute Prepared by a Catalyst-Free Super Critical Methanol," *Nihon Enerugi Gakkai Taikai Koen Yoshishu*, pp. 186–187, 2002.
- [30] A. Koh, "Two-step biodiesel production using supercritical methanol and ethanol," 2011.
- [31] D. Özçimen and S. Yücel, "Novel Methods in Biodiesel Production," in *Biofuel's Engineering Process Technology*, M. Bernardes, Ed. Istanbul: InTech, 2011, pp. 353 – 384.
- [32] E. Minami and S. Saka, "Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process," *Fuel*, vol. 85, no. 17–18, pp. 2479–2483, 2006.
- [33] H. He, S. Sun, T. Wang, and S. Zhu, "Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol," *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 4, pp. 399–404, 2007.
- [34] E. G. Giakoumis, "A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation," *Renew. Energy*, vol. 50, pp. 858–878, Feb. 2013.
- [35] H. Han, W. Cao, and J. Zhang, "Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent," *Process Biochem.*, vol. 40, no. 9, pp.

3148–3151, 2005.

- [36] C. S. Choi, J. W. Kim, C. J. Jeong, H. Kim, and K. P. Yoo, “Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 58, no. 3, pp. 365–370, 2011.
- [37] K. de Boer and P. A. Bahri, “Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: A review,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 3, pp. 983–991, Mar. 2011.
- [38] K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw, and S. Ngamprasertsith, “Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol,” *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 2, pp. 812–817, Mar. 2006.
- [39] Y. Warabi, D. Kusdiana, and S. Saka, “Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols.,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 113–116, pp. 793–801, 2004.
- [40] K. T. Tan, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, “Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 8, pp. 1096–1099, 2009.
- [41] D. Kusdiana and S. Saka, “Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment,” *Bioresour. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 289–295, Feb. 2004.
- [42] K. T. Tan, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, “Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 53, no. 1–3. Elsevier B.V., pp. 88–91, 2010.
- [43] V. I. Anikeev and E. Y. Yakovleva, “Transesterification of rapeseed oil in supercritical methanol in a flow reactor,” *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 86, no. 11, pp. 1646–1653, 2012.
- [44] J. Quesada-Medina and P. Olivares-Carrillo, “Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 56, no. 1, pp. 56–63, Feb. 2011.
- [45] P. Olivares-Carrillo and J. Quesada-Medina, “Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 72, pp. 52–58, Dec. 2012.

- [46] D. Kusdiana and S. Saka, "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, no. 5, pp. 693–698, 2001.
- [47] H. Y. Shin, S. M. Lim, S. Y. Bae, and S. C. Oh, "Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, no. 2, pp. 332–338, 2011.
- [48] H. Imahara, E. Minami, S. Hari, and S. Saka, "Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 87, no. 1, pp. 1–6, 2008.
- [49] S. Lee, D. Posarac, and N. Ellis, "An experimental investigation of biodiesel synthesis from waste canola oil using supercritical methanol," *Fuel*, vol. 91, no. 1, pp. 229–237, 2012.
- [50] M. N. Varma and G. Madras, "Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–6, 2007.
- [51] V. I. Anikeev, D. A. Stepanov, and A. Yermakova, "Phase diagrams for vegetable oil/methanol mixtures," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 81, pp. 99–102, Sep. 2013.
- [52] K. White, N. Lorenz, T. Potts, W. Roy Penney, R. Babcock, A. Hardison, E. A. Canuel, and J. A. Hestekin, "Production of biodiesel fuel from tall oil fatty acids via high temperature methanol reaction," *Fuel*, vol. 90, no. 11, pp. 3193–3199, Nov. 2011.
- [53] G. Madras, C. Kolluru, and R. Kumar, "Synthesis of biodiesel in supercritical fluids," *Fuel*, vol. 83, no. 14–15 SPEC. ISS., pp. 2029–2033, 2004.
- [54] W. CAO, H. HAN, and J. ZHANG, "Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent," *Fuel*, vol. 84, no. 4, pp. 347–351, 2005.
- [55] S. Saka, Y. Isayama, Z. Ilham, and X. Jiayu, "New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol," *Fuel*, vol. 89, no. 7, pp. 1442–1446, Jul. 2010.
- [56] E. S. Song, J. won Lim, H. S. Lee, and Y. W. Lee, "Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 44, no. 3, pp. 356–363, 2008.
- [57] C. H. Chen, W. H. Chen, C. M. J. Chang, S. M. Lai, and C. H. Tu, "Biodiesel production from supercritical carbon dioxide extracted *Jatropha* oil using subcritical

- hydrolysis and supercritical methylation,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 52, no. 2, pp. 228–234, 2010.
- [58] K. T. Tan, M. M. Gui, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, “An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 53, no. 1–3, pp. 82–87, 2010.
- [59] K. T. Tan, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, “Potential of waste palm cooking oil for catalyst-free biodiesel production,” *Energy*, vol. 36, no. 4, pp. 2085–2088, 2011.
- [60] C. Zhou, C. Wang, W. Wang, Y. Wu, F. Yu, R. Chi, and J. Zhang, “Continuous production of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a vertical tubular reactor: I. phase holdup and distribution of intermediate product along the axial direction,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 18, no. 4, pp. 626–629, 2010.
- [61] J. Cheng, T. Li, N. Peng, R. Huang, J. Zhou, and K. Cen, “Combustion dynamics of biodiesel produced by supercritical methanol transesterification,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 131, pp. 409–413, 2015.
- [62] F. Ma and M. A. Hanna, “Biodiesel production: A review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 1–15, Oct-1999.
- [63] L. T. Thanh, K. Okitsu, Y. Sadanaga, N. Takenaka, Y. Maeda, and H. Bandow, “A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5394–5401, Jul. 2010.
- [64] Y. C. Lin, K. H. Hsu, and J. F. Lin, “Rapid palm-biodiesel production assisted by a microwave system and sodium methoxide catalyst,” *Fuel*, vol. 115, pp. 306–311, Jan. 2014.
- [65] A. Cukalovic, J.-C. M. Monbaliu, Y. Eeckhout, C. Echim, R. Verhé, G. Heynderickx, and C. V. Stevens, “Development, optimization and scale-up of biodiesel production from crude palm oil and effective use in developing countries,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 56, pp. 62–69, Sep. 2013.
- [66] E. F. Aransiola, T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, and D. I. O. Ikhu-Omoregbe, “A review of current technology for biodiesel production: State of the art,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 61, pp. 276–297, Feb. 2014.
- [67] I. Choedkiatsakul, K. Ngaosuwan, G. Cravotto, and S. Assabumrungrat, “Biodiesel production from palm oil using combined mechanical stirred and ultrasonic reactor,”

Ultrason. Sonochem., vol. 21, no. 4, pp. 1585–1591, Jul. 2014.

- [68] C. Stavarache, M. Vinatoru, and Y. Maeda, “Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 14, no. 3, pp. 380–386, Mar. 2007.
- [69] K. Komers, R. Stloukal, J. Machek, and F. Skopal, “Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH. 3. Analysis of composition of actual reaction mixture,” *Eur. J. lipid Sci. Technol.*, vol. 103, no. 6, pp. 363–371, 2001.
- [70] P. A. Parkar, H. A. Choudhary, and V. S. Moholkar, “Mechanistic and kinetic investigations in ultrasound assisted acid catalyzed biodiesel synthesis,” *Chem. Eng. J.*, vol. 187, pp. 248–260, Apr. 2012.
- [71] V. G. Deshmane and Y. G. Adewuyi, “Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound,” *Fuel*, vol. 107, pp. 474–482, May 2013.
- [72] J. Sáez-Bastante, S. Pinzi, I. Reyero, F. Priego-Capote, M. D. Luque De Castro, and M. P. Dorado, “Biodiesel synthesis from saturated and unsaturated oils assisted by the combination of ultrasound, agitation and heating,” *Fuel*, vol. 131, pp. 6–16, Sep. 2014.
- [73] J. A. Colucci, E. E. Borrero, and F. Alape, “Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 82, no. 7, pp. 525–530, 2005.
- [74] J. Ji, J. Wang, Y. Li, Y. Yu, and Z. Xu, “Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation,” *Ultrasonics*, vol. 44, no. SUPPL., 2006.
- [75] N. N. Mahamuni and Y. G. Adewuyi, “Optimization of the synthesis of biodiesel via ultrasound-enhanced base-catalyzed transesterification of soybean oil using a multifrequency ultrasonic reactor,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 5, pp. 2757–2766, 2009.
- [76] P. Cintas, S. Mantegna, E. C. Gaudino, and G. Cravotto, “A new pilot flow reactor for high-intensity ultrasound irradiation. Application to the synthesis of biodiesel,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 17, no. 6, pp. 985–989, Aug. 2010.
- [77] S. B. Lee, J. D. Lee, and I. K. Hong, “Ultrasonic energy effect on vegetable oil based biodiesel synthetic process,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 138–143, 2011.

- [78] D. Van Manh, Y. H. Chen, C. C. Chang, C. Y. Chang, C. Van Minh, and H. D. Hanh, "Parameter evaluation of biodiesel production from unblended and blended Tung oils via ultrasound-assisted process," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, no. 3, pp. 368–373, 2012.
- [79] L. S. G. Teixeira, J. C. R. Assis, D. R. Mendonça, I. T. V Santos, P. R. B. Guimarães, L. A. M. Pontes, and J. S. R. Teixeira, "Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 9, pp. 1164–1166, 2009.
- [80] C. Stavarache, M. Vinatoru, R. Nishimura, and Y. Maeda, "Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 12, no. 5, pp. 367–372, 2005.
- [81] S. M. Hingu, P. R. Gogate, and V. K. Rathod, "Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 17, no. 5, pp. 827–832, 2010.
- [82] C. Stavarache, M. Vinatoru, Y. Maeda, and H. Bandow, "Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 14, no. 4, pp. 413–417, 2007.
- [83] H. Mootabadi, B. Salamatinia, S. Bhatia, and A. Z. Abdullah, "Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts," *Fuel*, vol. 89, no. 8, pp. 1818–1825, 2010.
- [84] L. T. Thanh, K. Okitsu, Y. Sadanaga, N. Takenaka, Y. Maeda, and H. Bandow, "Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 2, pp. 639–645, 2010.
- [85] D. Yu, L. Tian, H. Wu, S. Wang, Y. Wang, D. Ma, and X. Fang, "Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production from soybean oil by Novozym 435," *Process Biochem.*, vol. 45, no. 4, pp. 519–525, Apr. 2010.
- [86] M. J. Haas, A. J. McAloon, W. C. Yee, and T. a. Foglia, "A process model to estimate biodiesel production costs," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 4, pp. 671–678, 2006.
- [87] E. Santacesaria, G. M. Vicente, M. Di Serio, and R. Tesser, "Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges," *Catalysis Today*, vol. 195, no. 1, pp. 2–13, Nov-2012.
- [88] M. Hasheminejad, M. Tabatabaei, Y. Mansourpanah, M. K. far, and A. Javani,

“Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production,”
Bioresource Technology, vol. 102, no. 2, pp. 461–468, 2011.

- [89] A. Deshpande, G. Anitescu, P. A. Rice, and L. L. Tavlarides, “Supercritical biodiesel production and power cogeneration: Technical and economic feasibilities,”
Bioresour. Technol., vol. 101, no. 6, pp. 1834–1843, 2010.

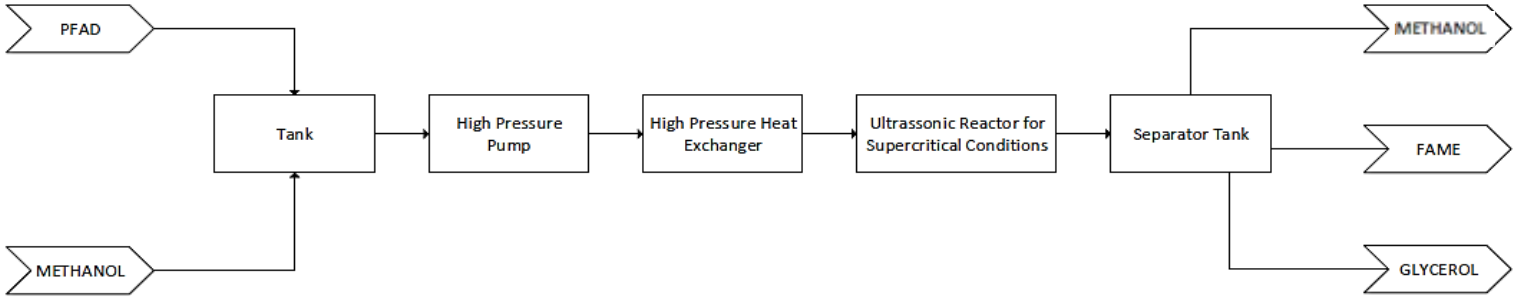
Anexo A. Diagramas


- ❖ A1. BFD
- ❖ A2. PFD
- ❖ A3. P&ID

Correntes PFD:

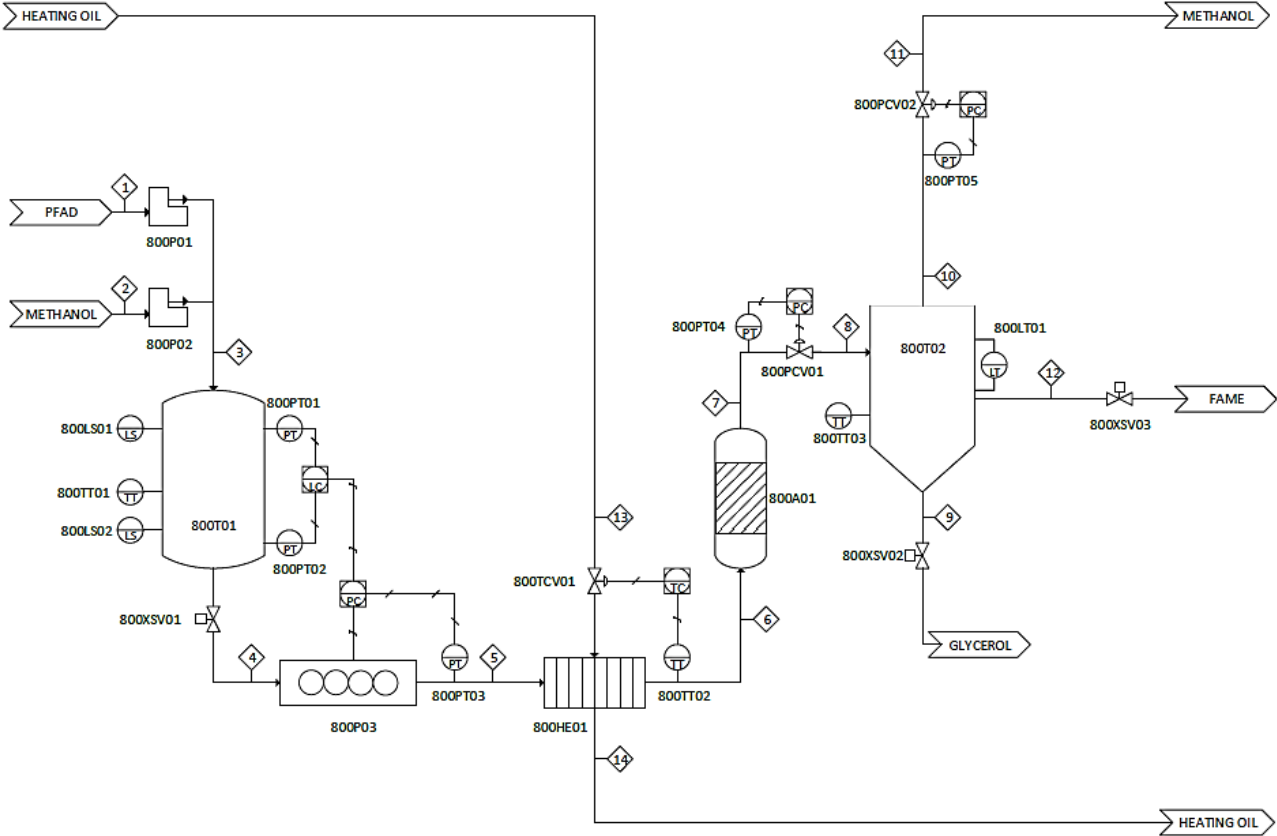
- 1 - PFAD
- 2 - Metanol
- 3 - PFAD + Metanol
- 4 - PFAD + Metanol depois de 800T01
- 5 - PFAD + Metanol a alta pressão (depois de 800P03)
- 6 - PFAD + Metanol a alta pressão e temperatura (depois de 800HE01)
- 7 - FAME + Glicerol (+ Metanol + Água) depois do reator 800A01
- 8 - FAME + Glicerol (+ Metanol + Água) depois de 800PCV01 (*flash* do Metanol)
- 9 - Glicerol depois de 800T02 (para unidade de tratamento)
- 10 - Metanol + Água depois de 800T02
- 11 - Metanol para recuperação (depois de 800PCV02)
- 12 - FAME depois de 800T02 (para unidade de tratamento)

A.1. BFD



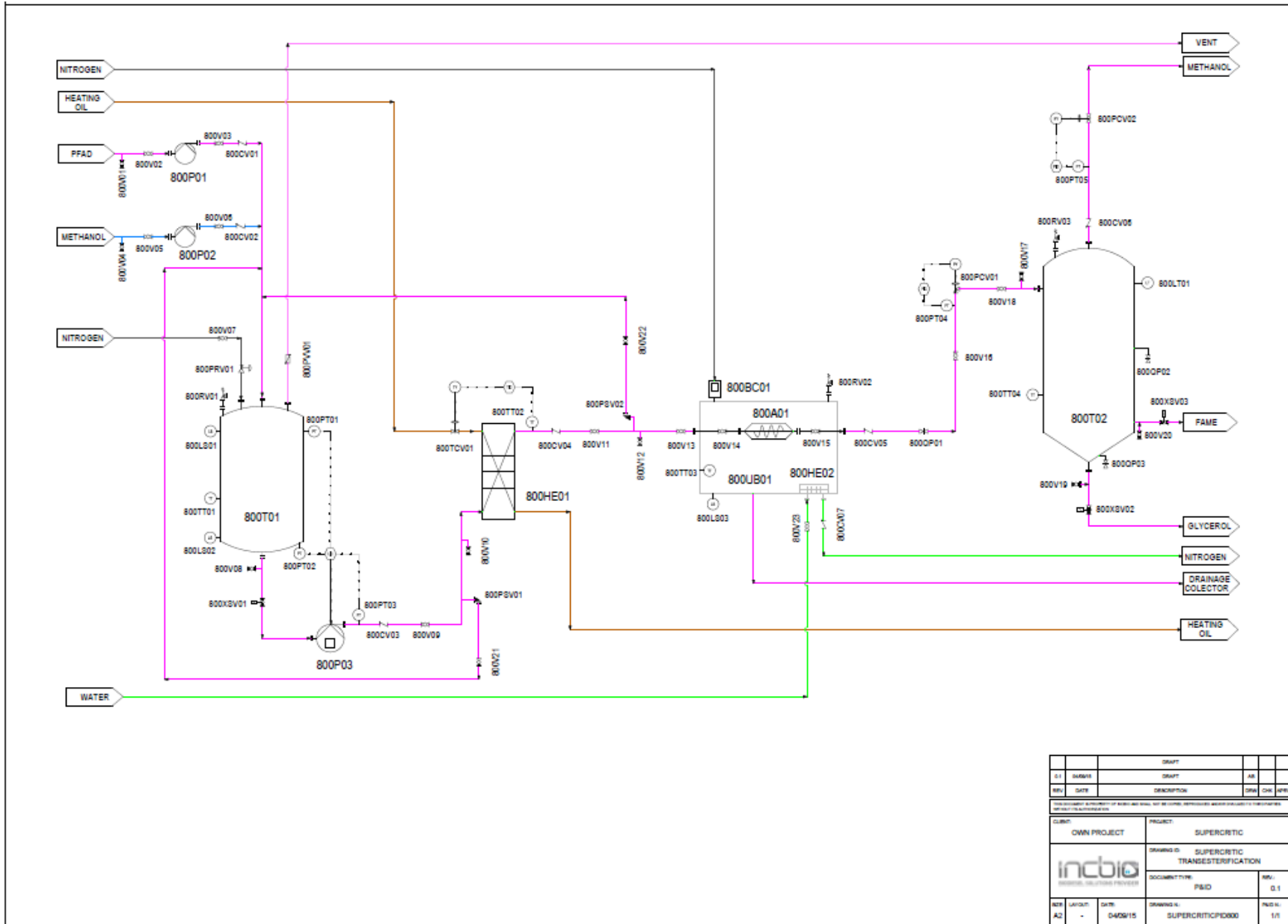
 BIODIESEL SOLUTIONS PROVIDER	Drawing n.º		Client							
	001-BFD-800		INC BIO - Maia							
	Title			Page						
	Supercritical Transesterification			1 of 1						
Drawn	Ver.	Date	Checked	App.	Drawn	Ver.	Date	Checked	App.	
AB	1.0	20-04-2015								

A.2. PFD



Drawing no:		Client:	
001-PFD-300		INCBIO - Maia	
Title:			Page:
Supercritical Transesterification			1 of 1
Drawn:	Ver:	Date:	Checked:
AB	1.0	12-05-2015	
App:			
Drawn:	Ver:	Date:	Checked:

A.3. P&ID



Anexo B. Balanços de massa

- ❖ B.1. Massa de metanol necessária
- ❖ B.2. Cálculos do balanço de massa com base na estequiometria das reações
- ❖ B.3. Balanço de massa com o *software* de simulação ASPEN PLUS

B.1. Massa de metanol necessária

A massa de metanol necessária é determinada pela soma das Equação 6, Equação 7 e Equação 8.

$$m_{\text{metanol}} = \frac{n_{\text{metanol}}}{n_{\text{TG}}} \times \frac{m_{\text{TG}}}{M_{\text{TG}}} \times M_{\text{metanol}} \times \varepsilon$$
$$\Leftrightarrow 15 \times \frac{7,54}{807,32} \times 32,04 \times 98\% = 4,40 \text{ kg de metanol}$$

Equação 6 – Massa de metanol necessária para a transesterificação de TG

$$m_{\text{metanol}} = \frac{n_{\text{metanol}}}{n_{\text{FFA}}} \times \frac{m_{\text{ácido palmítico}}}{M_{\text{ácido palmítico}}} \times M_{\text{metanol}} \times \varepsilon$$
$$\Leftrightarrow 9 \times \frac{36,00}{256,42} \times 32,04 \times 98\% = 39,68 \text{ kg de metanol}$$

Equação 7 – Massa de metanol necessária para a esterificação do ácido palmítico

$$m_{\text{metanol}} = \frac{n_{\text{metanol}}}{n_{\text{FFA}}} \times \frac{m_{\text{ácido oleico}}}{M_{\text{ácido oleico}}} \times M_{\text{metanol}} \times \varepsilon$$
$$\Leftrightarrow 9 \times \frac{54,00}{282,46} \times 32,04 \times 98\% = 55,13 \text{ kg de metanol}$$

Equação 8 – Massa de metanol necessária para a esterificação de ácido oleico

Com n: número de moles [mol], m: massa [kg]; M: massa molar [g mol⁻¹]; ε: eficiência de conversão [%].

B.2. Cálculos do balanço de massa com base na estequiometria das reações

O balanço de massa de FAME formado nas reações de esterificação e de transesterificação pode ser obtido a partir das equações seguintes (Equação 9, Equação 10 e Equação 11).

$$\begin{aligned}n_{\text{oleato de metilo}} &= \alpha \times n_{\text{ácido oleico}} \\ \Rightarrow m_{\text{oleato de metilo}} &= \alpha \times \frac{m_{\text{ácido oleico}}}{M_{\text{ácido oleico}}} \times M_{\text{oleato de metilo}} \times \varepsilon \\ \Leftrightarrow m_{\text{oleato de metilo}} &= 1 \times \frac{54}{282,460} \times 296,488 \times 98\% = 55,55 \text{ kg}\end{aligned}$$

Equação 9 – Estimativa da massa de oleato de metilo produzida na reação de esterificação

$$\begin{aligned}n_{\text{palmitato de metilo}} &= \alpha \times n_{\text{ácido palmítico}} \\ \Rightarrow m_{\text{palmitato de metilo}} &= \alpha \times \frac{m_{\text{ácido palmítico}}}{M_{\text{ácido palmítico}}} \times M_{\text{palmitato de metilo}} \times \varepsilon \\ \Leftrightarrow m_{\text{palmitato de metilo}} &= 1 \times \frac{36}{256,424} \times 270,451 \times 98\% = 37,21 \text{ kg}\end{aligned}$$

Equação 10 – Estimativa da massa de palmitato de metilo produzido na reação de esterificação

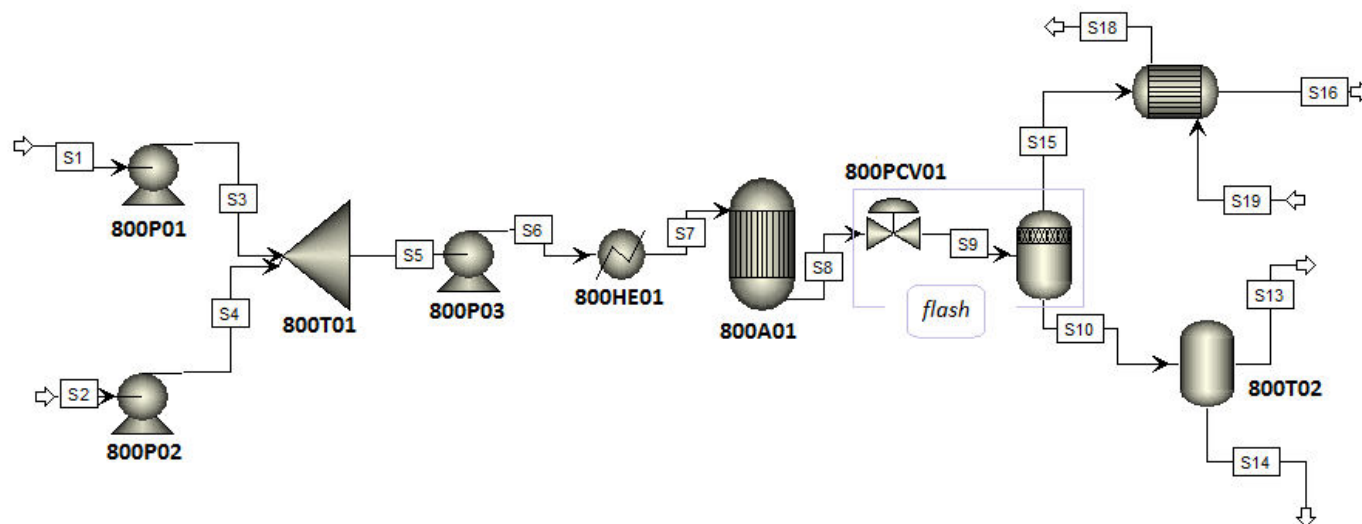
$$\begin{aligned}n_{\text{palmitato de metilo}} &= \alpha \times n_{\text{tripalmitina}} \\ \Leftrightarrow m_{\text{palmitato de metilo}} &= 3 \times \frac{m_{\text{tripalmitina}}}{M_{\text{tripalmitina}}} \times M_{\text{palmitato de metilo}} \times \varepsilon \\ \Leftrightarrow m_{\text{palmitato de metilo}} &= 3 \times \frac{7,54}{807,320} \times 270,451 \times 98\% = 7,43 \text{ kg}\end{aligned}$$

Equação 11 – Estimativa da massa de palmitato de metilo produzido na reação de transesterificação

$$\begin{aligned}n_{\text{glicerol}} &= \alpha \times n_{\text{tripalmitina}} \\ \Leftrightarrow m_{\text{glicerol}} &= 1 \times \frac{m_{\text{tripalmitina}}}{M_{\text{tripalmitina}}} \times M_{\text{glicerol}} \times \varepsilon \\ \Leftrightarrow m_{\text{glicerol}} &= 1 \times \frac{7,54}{807,320} \times 92,094 \times 98\% = 0,84 \text{ kg}\end{aligned}$$

Equação 12 – Estimativa da massa de glicerol produzida na reação de transesterificação

B.3. Balanço de massa com o *software* de simulação ASPEN PLUS



S1 - PFAD

S2 - Methanol

S3 - PFAD pumped to 800T01

S4 - Methanol pumped to 800T02

S5 - PFAD + Methanol after 800T01

S6 - PFAD + Methanol after 800P03 (high pressure)

S7 - PFAD + Methanol after 800HE01 (supercritical conditions)

S8 - FAME + Glycerol + unreacted Methanol + Water after 800A01

S9 - FAME + Glycerol + unreacted Methanol + Water after 800PCV01 (to 800T02)

S10 - FAME + Glycerol in 800T02

S13 - FAME to purification

S14 - Glycerol to purification

S15 - Methanol + Water *flushed* to 800PCV02

S16 - Methanol + Water to purification

Corrente	ASPEN	S1	S2	S5	S6	S7	S8	S9		S15	S10
	PFD	1	2	4	5	6	7	8		10	9+12
Fase		L	L	L	L	L	L	L	V	L	L
Q (kg h⁻¹)		100,0000	100,1100	200,1100	200,1100	200,1100	200,1102	110,6978	89,4124	89,4124	110.6978
T (°C)		50,0000	20,0000	33,2694	38,4539	250,0000	250,0000	99,4612		99,4612	99,4599
P (bar)		1,0000	1,0000	2,0000	100,0000	97,000	95,0000	1,0000		1,0000	1,0000
Pv (bar)		0,0140	0,1290	0,2290	0,2940	86,3660	80,2470	2,8390		3,2100	-
ρ (kg m⁻³)		868,1210	794,3461	827,1250	822,5415	397,8415	416,3480	802,0529	0,9991	0,9991	802.0538
Cp (kJ kmol K⁻¹)		526,4064	80,1710	129,1116	131,0537	244,4764	225,6222	440,2227	47,9043	47,9043	440.2123
μ (cP)		8,4470	0,5755	0,6995	0,3687	0,1588	0,1410	0,5859	0,01225	0,01225	0.5859
k (Wm K⁻¹)		0,1671	0,2013	0,1858	0,1880	0,1256	0,1227	0,0974	0,0228	0,0228	0.0974
Metanol		0,0000	100,1100	100,1100	100,1100	100,1100	88,6272	88,6272		83,7666	4,8606
Glicerol		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9052	0,9052		0,0011	0,9041
Tripalmitina		8,0972	0,0000	8,0972	8,0972	8,0972	0,1619	0,1619		0,0000	0,1619
Ácido Palmítico		36,4372	0,0000	36,4372	36,4372	36,4372	0,7287	0,7287		0,0000	0,7287
Água		0,8097	0,0000	0,8097	0,8097	0,8097	6,7345	6,7345		5,5991	1,1354
Palmitato de metilo		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	45,6355	45,6355		0,0380	45,5974
Oleato de metilo		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	56,2240	56,2240		0,0075	56,2165
Ácido Oleico		54,6559	0,0000	54,6559	54,6559	54,6559	1,0931	1,0931		0,0000	1,0931

Anexo C. Dimensionamento

- ❖ C.1. Dimensionamento dos tanques 800T01 e 800T02
- ❖ C.2. Dimensionamento da tubagem
- ❖ C.3. Perdas de carga

C.1. Dimensionamento dos tanques 800T01 e 800T02

	800T01		800T02	
	Volume de fluido			
	0,242 m ³		0,690 m ³	
	<i>Volume a considerar no dimensionamento</i>			
V	0,250 m ³		0,700 m ³	
Virola	Considerando o volume da virola: $V = \frac{\pi D_i^2}{4} \times L$			
L	1 m	1,5 m	1,5 m	2 m
D _i	= 0,564 m	= 0,460 m	= 0,772 m	= 0,667 m
L/D	= 1,8	= 3,3	= 1,9	= 3,0
Design	D _i = 0,564 m L = 1 m		D _i = 0,772 m L = 1,5 m	
	ASME BPVC Sec. VIII			
	Considerando: P = 0,5 MPa S = 107 MPa E = 0,85			
Espessura mínima pela norma ASME BPVC	Virola		$e_{\min} = \frac{PR_i}{SE - 0,6P}$	
	1,55		2,13	
	Topo semielíptico 2:1		$e_{\min} = \frac{PD_i}{2SE - 0,2P}$	
	0,01		0,01	
e _{min} (mm)	Fundo Cónico		$e_{\min} = \frac{PR_i}{\cos\left(\frac{\pi}{6}\right) * (SE - 0,6P)}$	
	Não tem		2,46	
Corrosão a acrescentar	0,5 mm		1,5	
Espessura final	3 mm		4 mm	

Notas:

- L/D_i do tanque 800T01 = 1,8 (dentro do intervalo)
- L/D_i do tanque 800T02 = 1,9 (dentro do intervalo)
- Foram seguidas as orientações UG-14 e UG-15 para os materiais; UG-16 a UG-35 para o *design*; até UG-46 para a operação pelo código ASME BPVC Sec. VIII.
- A pressão P deve corresponder à pressão interna máxima admissível (5 bar) de operação do tanque em MPa
- A tensão máxima admissível S diz respeito ao material ASME SA 240 Gr. 304 dos dois tanques para uma temperatura de *design* de 125 °C (ASME BPVC Sec. II)
- Os fatores de eficiência das juntas dependem de testes e compreendem os valores:
 - $E = 1$ – submissão a ensaios não destrutivos e destrutivos que permitam verificar que nenhuma das juntas apresente defeitos significativos
 - $E = 0,85$ – submissão a ensaios não destrutivos por amostragem
 - $E = 0,7$ – não submissão a ensaios não destrutivos para além da inspeção visual
- A espessura mínima do tanque deve corresponder ao maior valor determinado das espessuras para cada componente (virola e topos)
- A espessura final considera as medidas *standard* dos fornecedores de chapa de aço inox
- Nos aços comuns a perda nas propriedades mecânicas é mais significativa que nos aços inoxidáveis austeníticos, o que explica a preferência pela seleção do AISI 304 para aplicações em altas temperaturas e pela sua resistência à oxidação.
- Apesar do AISI 316 ser ligeiramente mais resistente à corrosão, a seleção do AISI 304 prende-se ao seu valor comercial mais baixo que o AISI 316. Nesta aplicação o material selecionado cumpre os requisitos necessários

C.2. Dimensionamento da tubagem

Linha PFD		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ρ	kg m ⁻³	868,121	794,346	827,125	827,125	822,542	397,841	416,383	802,053	1211,600	0,999	0,978	802,053
Q	kg h ⁻¹	100,00	100,11	200,11	200,11	200,11	200,11	200,11	200,11	0,91	89,41	89,41	101,86
	m ³ h ⁻¹	0,115	0,126	0,242	0,242	0,243	0,503	0,481	0,249	0,001	89,493	91,424	0,127
T	°C	50,0	20,0	33,3	33,3	38,5	250,0	250,0	99,5	99,5	99,5	105,0	99,5
P	bar	2,0	2,0	2,0	2,0	100,0	97,0	95,0	1,0	1,0	1,0	0,033	1,0
	MPa	0,2	0,2	0,2	0,2	10,0	9,7	9,5	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
P_{design}	bar	0,2	0,2	0,2	0,2	11,0	10,7	10,5	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
μ	cP	8,4470	0,5755	0,6995	0,6995	0,3687	0,1588	0,1410	0,5859	15,0830	0,0123	0,0123	0,5859
v_{rec}	m s ⁻¹	0,5	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,2	15,0	15,0	1,0
D_i	mm	9,027	5,451	10,342	10,342	10,371	14,912	14,576	10,502	1,149	45,936	46,429	6,702
e_{min}	mm	0,508	0,505	0,509	0,509	1,509	2,285	2,254	1,505	0,501	0,269	0,251	0,503
e_(n)	mm	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	2,77	2,77	2,77	1,65	1,65	1,65	1,65
D_e	mm	12,3	8,8	13,6	13,6	13,7	20,5	20,1	16,0	4,4	49,2	49,7	10,0
D_{e(n)}	mm	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7	21,3	21,3	17,1	13,7	60,3	60,3	13,7
DN	mm	8	8	8	8	8	15	15	10	8	50	50	8
S	Mpa	138,0	138,0	138,0	138,0	138,0	126,0	126,0	138,0	138,0	138,0	138,0	138,0
c	mm	0,50	0,50	0,50	0,50	1,00	1,50	1,50	1,50	0,50	0,25	0,25	0,50
E		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
D_{i(n)}	mm	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	15,8	18,0	13,8	10,4	57,0	57,0	10,4
v	m s ⁻¹	0,377	0,412	0,791	0,791	0,796	0,716	0,525	0,463	0,002	9,742	9,952	0,415

Notas:

- As características do fluido consideradas correspondem aos da simulação feita no ASPEN PLUS
- Os valores da tensão máxima admissível foram retirados da norma ASME B31.3 para os valores de temperatura apresentados
- Os valores de P_{design} correspondem a 110% da pressão interna (P) como orientação da ASME B31.3
- O coeficiente E é igual a 1 porque a tubagem é sem costura
- A espessura mínima foi determinada pela fórmula do código ASME B31.3:
$$e_{min} = \frac{P (D_i + 2c)}{2(SE - 0,4P)} + c$$
- A espessura normalizada de 1,65 diz respeito a tubo Sch5s e a de 2,77 corresponde a Sch40s. A designação “s” é a mais indicada para tubagem de fluidos de processo
- Os valores de $e_{(n)}$, $D_{i(n)}$ e $D_{e(n)}$ são valores normalizados da ASME B36.19
- O material selecionado para toda a tubagem é o aço inox ASME SA 240 Gr. 316 (AISI 316). Este aço apresenta um teor de carbono superior ao AISI 304 utilizado nos tanques, sendo um aço mais resistente à corrosão.
- A seleção do material e do diâmetro interior da tubagem também teve em consideração as condições de fornecimento.
 - As linhas 1, 2, 3, 4, 5, 9 e 12 dimensionadas para DN 8 devem ser alteradas para DN 15, por razões económicas e de limitação do mercado de válvulas. Esta alteração afeta somente a velocidade, não prejudicando o sistema
- As tubagens que apresentam dispositivos especiais (válvulas de controlo e reator) sofrem alteração de diâmetro por exigência do fornecedor
 - A linha 7 deve ser alterada para DN 25, por questões económicas
 - A linha 8 deve ser alterada para DN 25 por exigência da válvula 800PCV01selecionada
 - A linha 10 deve ser alterada para DN 100 por exigência da válvula 800PCV02 selecionada

C.3. Perdas de carga

Bombas		800P01	800P02	800P03		
Tubagem	Velocidade [v]	(m/s)	0,13	0,14	0,27	0,22
	DN		15	15	15	25
	Diâmetro [D]	mm	18	18	18	27,9
	Reynolds [Re]		2,32x10 ²	3,42x10 ³	1,06x10 ⁴	1,80x10 ⁴
			Laminar	Transição	Turbulento	
	Rugosidade [r]	mm	0,015	0,015	0,015	0,015
	r/D		8,33x10 ⁻⁴	8,33x10 ⁻⁴	8,33x10 ⁻⁴	5,38x10 ⁻⁴
	Coeficiente de Darcy [f]		0,2758	0,0426	0,0317	0,0276
	Comprimento da linha [L]	m	10	10	2	2
	Perda de carga em linha [J _f]	m	0,11	0,02	0,01	0,001
	Perda de carga localizada [J _L]	m	0,01885	0,02263	0,743119	0,49337
	Altura de elevação [he]	m	0,5	0,5	0	2
Altura da bomba [H _b]		m	12,37	13,37	1112,3	

Notas:

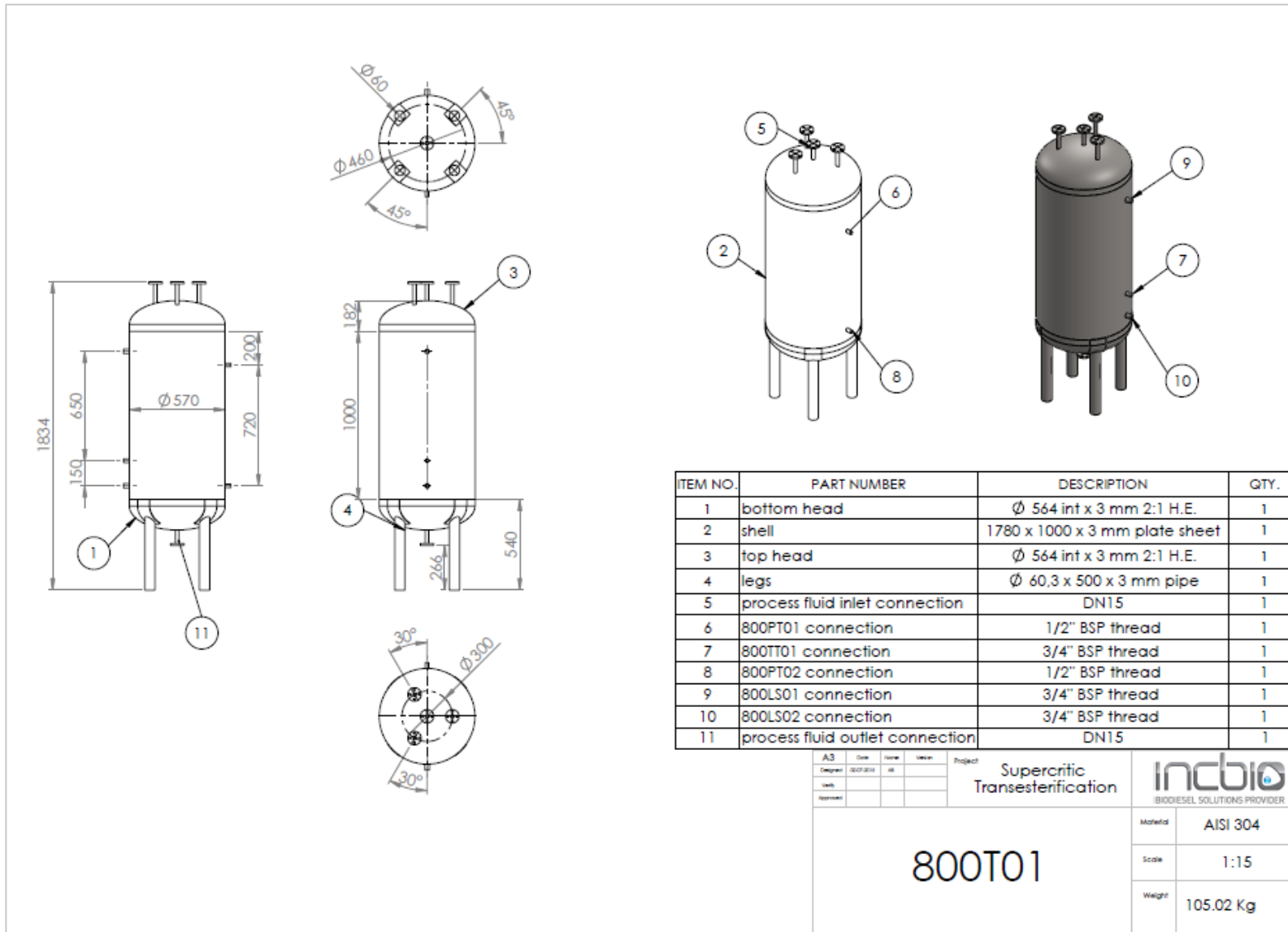
- A rugosidade (r) do tubo ASME 240 Gr. 316 é de 0,015 mm para tubos sem costura
- A aceleração gravítica (g) considerada foi de 9,81 m² s⁻¹
- O número de *Reynolds* é determinado por: $Re = \frac{\rho v D_i}{\mu}$
- O coeficiente de *Darcy* é determinado por:
 - $f = \frac{64}{Re}$ para regime laminar
 - $\frac{1}{\sqrt{f}} = -2.0 \log_{10} \left(\frac{r/D}{3.7} + \frac{2.51}{Re\sqrt{f}} \right)$ para regime de transição e turbulento
- As perdas de carga em linha são determinadas por: $J_f = f \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g}$
- As perdas de carga localizadas são determinadas por: $J_L = \sum K \frac{v^2}{2g}$
- A altura da bomba é determinada por:

$$H_b = h_e + J_L + J_f + \frac{v^2_{final} - v^2_{inicial}}{2g} + \frac{P_{final} - P_{inicial}}{\rho g}$$

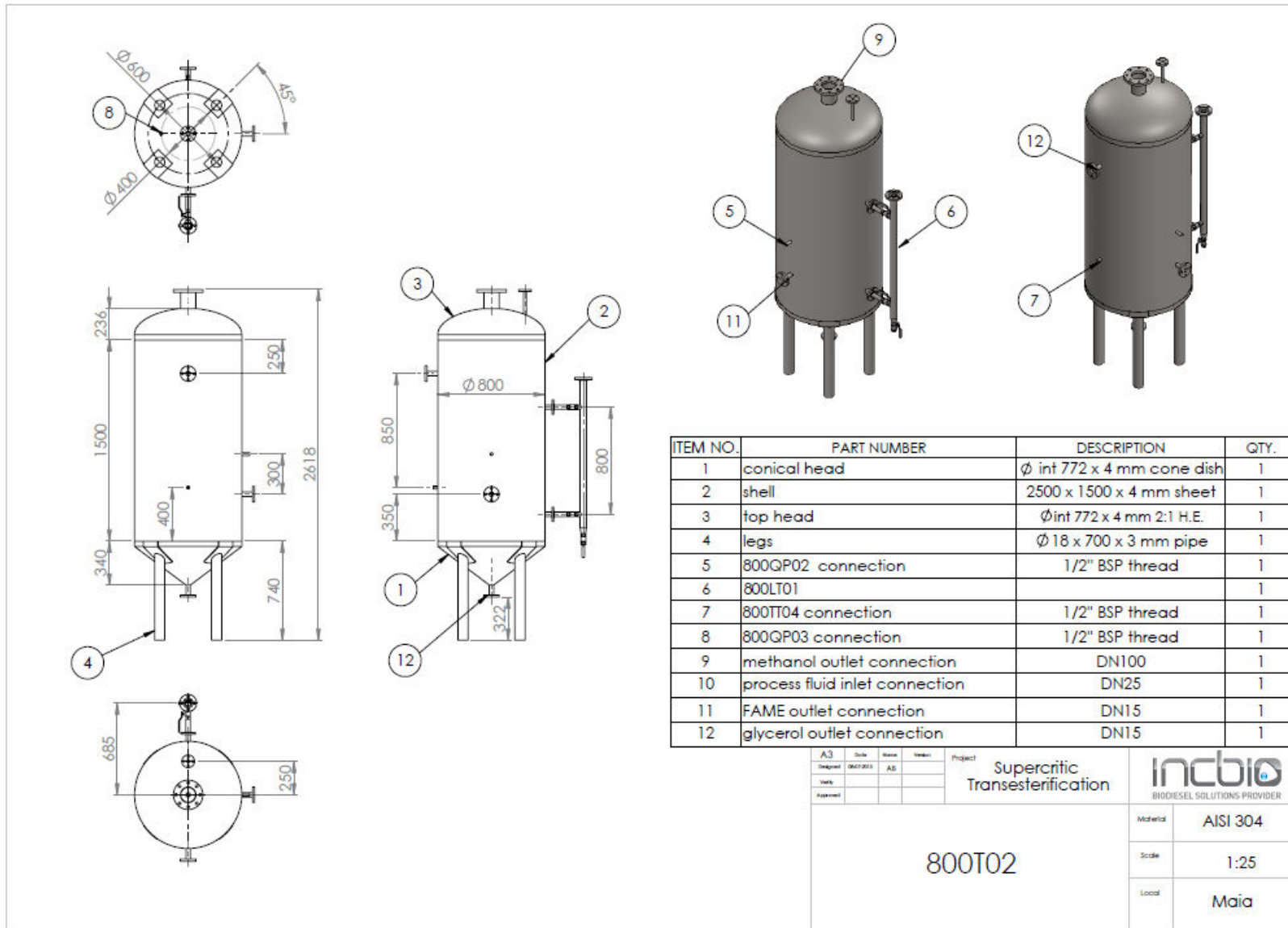
Anexo D. Desenhos

- ❖ D.1. Tanque 800T01
- ❖ D.2. Tanque 800T02
- ❖ D.3. Caixa do reator 800UB01 e reator ultrassónico 800A01
- ❖ D.4. Instalação de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica

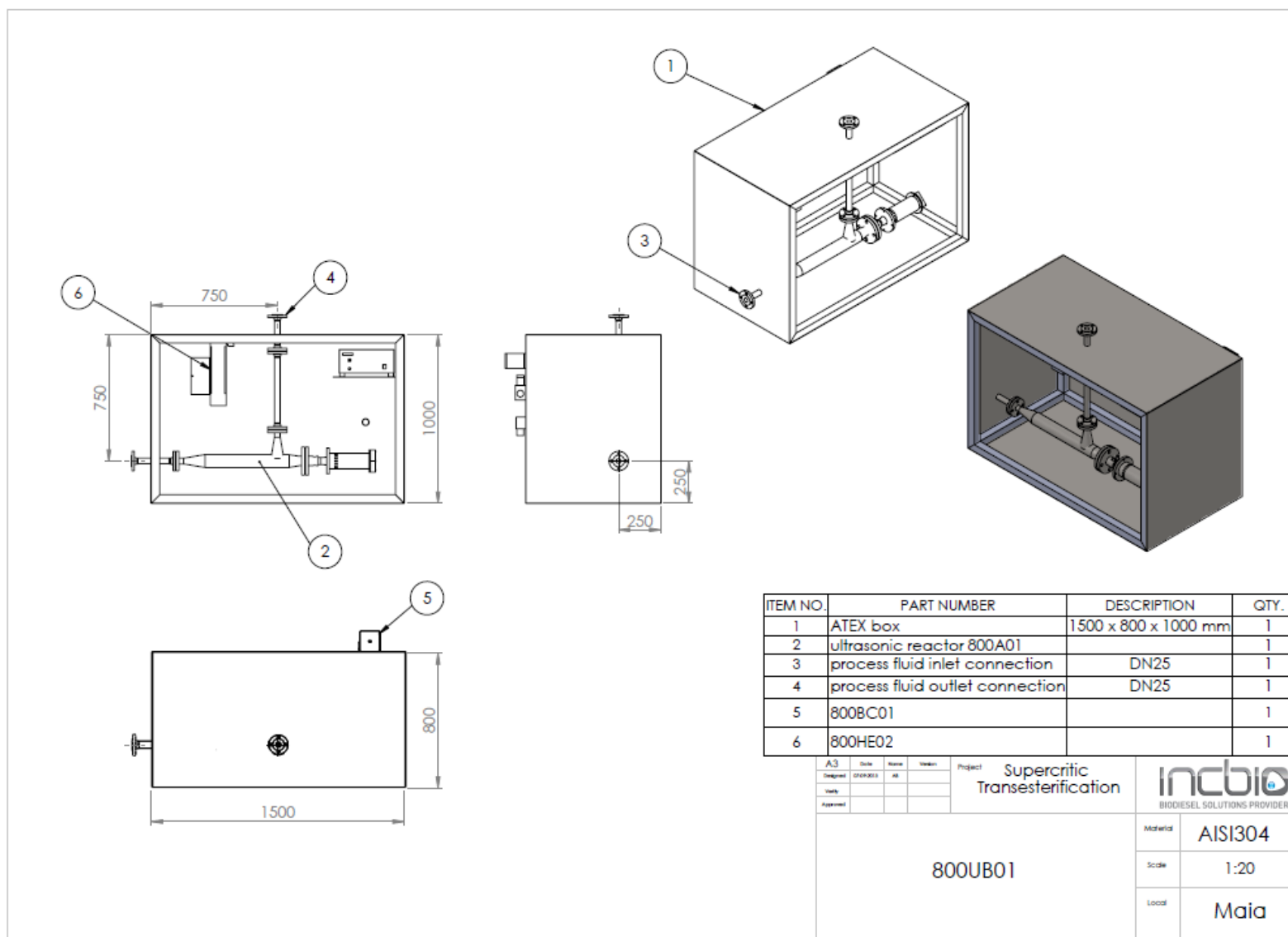
D.1. Tanque 800T01



D.2. Tanque 800T02



D.3. Caixa 800UB01 com o reator ultrassónico 800A01



D.4. Instalação de produção de biodiesel num reator ultrassónico pela via supercrítica

