



Simulação e melhoria do processo de destilação do metanol excedente da produção de Biodiesel

SARA FILIPA PACHECO FERREIRA

Novembro de 2017

Simulação e melhoria do processo de destilação do metanol excedente da produção de Biodiesel

Sara Filipa Pacheco Ferreira

Novembro de 2017

Engenheira Elisa Ramalho
Engenheiro Luís Silva

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de
água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.*

(Madre Teresa de Calcutá)

Agradecimentos

A realização da presente dissertação não seria possível sem o contributo de várias pessoas pelas quais manifesto um enorme agradecimento.

À Biopordiesel, S.A pela oportunidade de realizar este Estágio/Dissertação,

Ao Engenheiro Mário Coelho pela orientação e auxílio,

Aos Engenheiros Joaquim Coelho, António Coelho, André Caetano e à Engenheira

Nadine Gonçalves pela cooperação incansável,

Aos chefes de turno e operadores pela disponibilidade e pelo auxílio,

À Engenheira Elisa Ramalho e ao Engenheiro Luís Silva pela orientação e dedicação,

À minha família pelo apoio incondicional,

Ao João Fernandes por estar sempre do meu lado,

A todos os que não foram referidos anteriormente, mas que foram imprescindíveis nesta

etapa.

A Todos, Muito Obrigada.

Resumo

Desde há muito tempo que a utilização dos vários processos de separação se tem tornado significativa nos mais diversos tipos de indústria. Os processos de separação são selecionados adequadamente para o objetivo de separação que se pretende, sendo por isso processos/operações específicas. A destilação é o processo de separação mais utilizado e tem como princípio separar componentes de misturas por diferença de volatilidade.

A empresa Biopordiesel, S.A., na qual se desenvolveu este trabalho, possui uma torre de retificação para recuperar o metanol existente nas correntes do processo de produção do biodiesel. A torre opera em estado não estacionário, em lotes consecutivos, com correntes de alimentação e produto de topo contínuas. A inexistência de um produto de cauda atribui a este equipamento uma classificação do modo de operação entre a operação em *batch* e em contínuo.

O estudo realizado nesta dissertação consistiu em duas etapas: a primeira de estudo de possíveis alterações visando a recuperação do metanol residual no final do processamento de cada lote e a segunda incidindo na simulação do processo de destilação referido usando o simulador (ASPEN PLUS, v.8.6 – módulo BatchSep), com o objetivo de modelar o equipamento de destilação e conseguir prever e otimizar o comportamento do mesmo.

De forma a melhorar o processo de recuperação do metanol com o objetivo de minimizar custos, quer no consumo de energia térmica quer no tratamento dos resíduos resultantes do funcionamento da torre, procedeu-se a um estudo de recuperação do metanol através de uma etapa adicional de evaporação. Procedeu-se ao levantamento, em diferentes lotes, das condições de operação da coluna, como temperaturas e pressão de funcionamento, bem como caracterização da composição das correntes associadas. Para recuperar o metanol residual resultante dos lotes da torre procedeu-se à realização de dois testes: recuperação por evaporação do metanol residual, após o esgotamento normal de um lote e após esgotamento estrategicamente antecipado. No primeiro teste obteve-se uma redução de custos de 30% e no segundo uma redução de 34%.

Após este estudo procedeu-se à simulação da destilação do metanol. As simulações foram realizadas com algumas limitações por desconhecimento da geometria interna da coluna, tendo-se encontrado o ponto de partida para a simulação e validação do modelo representativo da torre de retificação. Nas simulações efetuadas conseguiram-se obter

resultados próximos dos obtidos na coluna real com exceção das perdas de carga na coluna que foram cerca de 3,6 vezes superiores às reais.

Palavras-chave: Simulação; Destilação, Processos de separação.

Abstract

The use of the various separation processes has been significant in many different types of industry.

The separation processes are suitably selected for the purpose of the separation that is intended, being therefore specific processes/operations. Several are the separation processes currently used by industries. Distillation is the most widely used separation process and is intended to separate components of mixtures by the difference of their volatilities. This operation can be used to recover components from mixtures/process streams, and/or to correct their flows.

The company Bioportdiesel, S.A., in which this work was developed, has a rectification tower to recover methanol in the streams of the biodiesel production process. The tower operates in non-stationary state, in consecutive batches, with continuous feeding streams and product from the top. The absence of a bottom product gives this equipment a classification of the mode of operation between batch operation and continuous operation.

The study carried out in this dissertation consisted of two stages: the first is the study of possible alterations aiming the recovery of the residual methanol at the end of each batch and the second focusing on the simulation of the referred distillation process using the simulator (ASPEN PLUS, v. 8.6 - BatchSep module), with the objective of modeling the distillation equipment and being able to predict and optimize its behavior.

In order to improve the methanol recovery process to minimize costs, both in thermal energy consumption and in the treatment of waste resulting from tower operation, a methanol recovery study was carried out through an additional stage of evaporation. The operating conditions of the column, such as operating temperatures and pressure, as well as characterization of the composition of the associated streams, were surveyed in different batches. In order to recover residual methanol from the tower bottoms, two tests were performed: recovery by evaporation of residual methanol at the end of a normal batch and at a strategically shorter batch. It was achieved in the first test a cost reduction of 30% and 34% in the second one.

After this study the simulation of the methanol distillation was performed. The simulations were carried out with some limitations due to lack of information of the internal geometry of the column, but a starting point for the simulation and validation of the representative model of the rectification tower was found. In the simulations that were carried out the results were close to

those obtained in the actual column with the exception of pressure drop through the column that was about 3.6 times higher than the real one.

Keywords: Simulation; Distillation; Separation processes.

Índice geral

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento do estágio/dissertação	1
1.2.	Tema e objetivos do estágio/dissertação.....	1
1.3.	Apresentação da empresa Bioportdiesel, S.A.	1
1.4.	Organização do relatório	2
1.5.	Processos e unidades produtivas da empresa Bioportdiesel S.A.	2
1.5.1	Processo de produção do Biodiesel.....	3
1.5.2	Unidade de tratamento das matérias-primas	6
1.5.3	Unidade de tratamento das Glicerinas.....	8
1.5.4	Unidade de retificação do metanol.....	9
2.	Fundamentos teóricos	11
2.1.	Processos de Separação	11
2.2.	Termodinâmica e Equilíbrio de Fases	12
2.2.1.	Equilíbrio Líquido-Vapor	12
2.3.	Destilação Flash.....	17
2.4.	Destilação Descontínua	19
2.4.1.	Destilação descontínua: operação com um andar de equilíbrio	20
2.4.2.	Destilação descontínua: operação em andares de equilíbrio	22
2.5.	Destilação por Andares	24
3.	Atividades desenvolvidas	29
3.1.	Integração global na empresa.....	29
3.2.	Levantamento das condições de operação da unidade em estudo	29
3.2.1.	Torre de retificação do metanol: condições e modo de funcionamento.....	30
3.2.2.	Levantamento de dados da torre	33
3.3.	Ferramenta utilizada para a simulação e otimização da torre de retificação – ASPEN PLUS.....	34
3.4.	Aproveitamento do esgotamento da torre para recuperar o metanol residual através de uma evaporação.....	34
4.	Resultados e análise de resultados	37
4.1.	Tratamento e análise das condições de operação da unidade em estudo.....	37

4.1.1.	Análise do conteúdo mássico e energético da torre de retificação.....	51
4.2.	Evaporação: recuperação do metanol do resíduo da torre de retificação	60
4.2.1.	Análise do conteúdo mássico e energético do ensaio no evaporador	64
4.2.2.	Análise da eficiência na utilização da unidade de evaporação na recuperação do metanol residual da torre.....	68
4.2.3.	Melhoria do modo atual de operação da torre de retificação: antecipação do esgotamento da torre	70
4.3.	Possíveis melhorias do modo de operação da torre de retificação	80
4.3.1.	Modo de operação contínuo	80
4.3.2.	Melhoria da utilização do óleo térmico	81
4.4.	Simulação da torre de retificação	81
5.	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	97
	Bibliografia	99
	Anexos	101
	Anexo A – Tratamento de dados necessários e apresentação de dados obtidos	101
	Anexo A.1 – Ajuste de dados obtidos na literatura	101
	Anexo A.2 – Dados obtidos na determinação da composição das amostras recolhidas da torre 102	
	Anexo A.2.1 – Dados obtidos na nova determinação da composição das amostras recolhidas da torre	104
	Anexo A.3 – Dados obtidos no levantamento das condições de operação da torre 107	
	Anexo A.4 – Estimativa dos calores específicos dos componentes.....	113
	Anexo A.5 – Dados obtidos na determinação da composição das correntes do evaporador.....	115
	Anexo A.6 – Dados obtidos no levantamento das condições de operação do evaporador.....	115
	Anexo A.7 – Dados obtidos para a simulação	116
	Anexo A.8 – Resultados da simulação	117
	Anexo B – Exemplo de cálculo	118
	B.1 - Exemplo de cálculo da determinação da composição das amostras da alimentação, destilado e resíduo final da torre	118
	B.2 - Exemplo de cálculo da energia fornecida pelo óleo térmico à torre de retificação do metanol	120

Índice de Figuras

Figura 1. 1 - Planta simples do processo de produção do biodiesel	3
Figura 1. 2 - Esquema do processo contínuo da produção do biodiesel.....	6
Figura 1. 3 - Esquema da unidade de tratamento da glicerina bruta.....	8
Figura 1. 4 - Esquema da unidade de retificação do metanol	9
Figura 2. 1 - Equilíbrio líquido-vapor para uma mistura binária.....	16
Figura 2. 2 - Esquema representativo de uma destilação flash.....	18
Figura 2. 3 - Destilação batch: operação num único andar	20
Figura 2. 4 - Evolução da destilação batch num único andar de equilíbrio.....	21
Figura 2. 5 - Destilação descontínua em andares de equilíbrio	23
Figura 2. 6 - Destilação contínua	25
Figura 3. 1 - Esquema da instalação da torre de retificação do metanol.....	30
Figura 3. 2 - Fotografia da instalação da torre de retificação do metanol.....	31
Figura 4. 1 - Fotografia da instalação utilizada para caracterizar as amostras.....	38
Figura 4. 2 - Aspeto da alimentação no início do batch, no dia 15 de março de 2017.....	38
Figura 4. 3 - Aspeto da alimentação 3 horas após o início do batch, no dia 15 de março de 2017	38
Figura 4. 4 - Aspeto da alimentação 6 horas após o início do batch, no dia 15 de março de 2017	38
Figura 4. 5 - Aspeto da alimentação 9 horas após o início do batch, no dia 15 de março de 2017	39
Figura 4. 6 - Aspeto da alimentação 12 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017	39
Figura 4. 7 - Aspeto da alimentação 15 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017	39
Figura 4. 8 - Aspeto da alimentação 18 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017	39
Figura 4. 9 - Aspeto da alimentação 21 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017	39

Figura 4. 10 - Aspetto da alimentação 24 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017	39
Figura 4. 11 - Aspetto da alimentação 27 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017	40
Figura 4. 12 - Aspetto da alimentação 30 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017	40
Figura 4. 13 - Aspetto da alimentação 33 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017	40
Figura 4. 14 - Aspetto da alimentação 36 horas após o início do batch, no dia 17 de março de 2017	40
Figura 4. 15 - Aspetto da alimentação 39 horas após o início do batch, no dia 17 de março de 2017	40
Figura 4. 16 - Aspetto da alimentação 42 horas após o início do batch, no dia 17 de março de 2017	40
Figura 4. 17 - Aspetto da alimentação 45 horas após o início do batch, no dia 17 de março de 2017	41
Figura 4. 18 - Aspetto da alimentação 48 horas após o início do batch, no dia 17 de março de 2017	41
Figura 4. 19 - Decantação da amostra do resíduo final do 1º lote.....	43
Figura 4. 20 - Fase densa resultante da decantação	43
Figura 4. 21 - Fase leve resultante da decantação	43
Figura 4. 22 - Aspetto do resíduo final do 2º lote	43
Figura 4. 23 - Formação das fases aquando a adição do ácido.....	44
Figura 4. 24 - Resultado final do corte (distinção das fases)	44
Figura 4. 25 - Fase densa resultante da decantação após o corte	44
Figura 4. 26 - Fase leve resultante da decantação após o corte.....	44
Figura 4. 27 - Gráfico da variação da composição em metanol nas amostras de alimentação e do destilado da torre, para o lote 15 de março de 2017.....	46
Figura 4. 28 - Gráfico da variação da composição em metanol nas amostras de alimentação e do destilado da torre, para o lote 10 de abril de 2017	46
Figura 4. 29 – Gráfico que evidencia as temperaturas e o nível do rebulidor ao longo do primeiro lote	47
Figura 4. 30 - Gráfico que evidencia a relação da pressão de funcionamento com a % abertura da válvula do óleo térmico ao longo do primeiro lote	48

Figura 4. 31 - Gráfico que evidencia a relação do caudal de destilado com a % abertura da válvula do destilado ao longo do primeiro lote	48
Figura 4. 32 - Gráfico que evidencia a relação da temperatura do meio da torre com a % abertura da válvula do destilado ao longo do primeiro lote	49
Figura 4. 33 - Gráfico que evidencia as temperaturas e o nível do reebulidor ao longo do segundo lote.....	49
Figura 4. 34 - Gráfico que evidencia a relação da pressão de funcionamento com a % abertura da válvula do óleo térmico ao longo do segundo lote	50
Figura 4. 35 - Gráfico que evidencia a relação do caudal de destilado com a % abertura da válvula do destilado ao longo do segundo lote	50
Figura 4. 36 - Gráfico que evidencia a relação da temperatura do meio da torre com a % abertura da válvula do destilado ao longo do segundo lote	51
Figura 4. 37 – Representação do volume de controlo da torre considerado no balanço de energia	53
Figura 4. 38 – Representação do volume de controlo dos condensadores da torre.....	54
Figura 4. 39 - Esquema das correntes que alimentam o tanque TK25 e a torre de retificação	55
Figura 4. 40 - Fotografia da instalação do evaporador.....	61
Figura 4. 41 - Esquema do funcionamento do evaporador	62
Figura 4. 42 - Aspeto da alimentação/carga ao evaporador	63
Figura 4. 43 - Aspeto da corrente do evaporado.....	63
Figura 4. 44 - Aspeto do resíduo final do evaporador	63
Figura 4. 45 - Representação das condições de operação do evaporador durante o ensaio64	
Figura 4. 46 - Representação do volume de controlo do evaporador considerado no balanço de energia	65
Figura 4. 47 - Determinação da temperatura a partir da qual o caudal de destilado ronda abaixo dos 700 l/h, para o batch 15 de março de 2017	71
Figura 4. 48 - Determinação da temperatura a partir da qual o caudal de destilado ronda abaixo dos 700 l/h, para o batch 10 de abril de 2017	72
Figura 4. 49 - Gráfico da variação da composição em metanol nas amostras de alimentação e do destilado da torre, para o lote 26 de maio de 2017	73
Figura 4. 50 - Gráfico que evidencia as temperaturas e o nível do reebulidor ao longo do lote de 26 de maio de 2017	73

Figura 4. 51 - Gráfico que evidencia a relação do caudal de destilado com a % abertura da válvula do destilado ao longo do lote de 26 de maio de 2017.....	74
Figura 4. 52 - Representação da evolução da qualidade da corrente de evaporado durante o ensaio	77
Figura 4. 53 - Representação das condições de operação do evaporador durante o ensaio, para o lote 26 de maio de 2017	77
Figura 4. 54 - Modelo BatchSep representativo da torre de retificação.....	82
Figura 4. 55 - Gráfico que representa o histórico da temperatura no reebulidor ($^{\circ}\text{C}$) ao longo do tempo de duração da partida, na torre e na simulação	90
Figura 4. 56 - Gráfico que evidencia o empobrecimento da mistura em metanol ao longo do tempo, bem como o aumento da temperatura no reebulidor	91
Figura 4. 57 - Gráfico que relaciona a temperatura no reebulidor com a duração dos ensaios, para os ensaios realizados na torre de retificação e na simulação, admitindo uma perda de carga na coluna de 0,3 bar.....	92
Figura 4. 58 - Gráfico que representa o histórico da temperatura na base ($^{\circ}\text{C}$) ao longo do tempo de duração da partida, na torre e na simulação	93
Figura 4. 59 - Gráfico representa o histórico da temperatura no prato 18 ($^{\circ}\text{C}$) ao longo do tempo de duração da partida, na torre e na simulação	94
Figura 4. 60 - Gráfico que representa o histórico da temperatura no topo ($^{\circ}\text{C}$) ao longo do tempo de duração da partida, na torre e na simulação	94
Figura A. 1 - Gráfico do ajuste dos valores da massa volúmica para misturas de metanol-água em função da %metanol na mistura, para 20°C	101
Figura A. 2 - Gráfico do ajuste dos valores dos calores específicos da água em função da temperatura.....	113
Figura A. 3 - Gráfico do ajuste dos valores dos calores específicos do oleato de metilo em função da temperatura	114

Índice de Tabelas

Tabela 4. 1 - Volumes da alimentação à torre, do destilado e do resíduo final para cada um dos lotes.....	56
Tabela 4. 2 - Massas volúmicas e quantidades mássicas das correntes da alimentação, do destilado e do resíduo final, para ambos os lotes	57
Tabela 4. 3 - Quantidades mássicas dos componentes nas correntes da alimentação, do destilado e do resíduo final, para ambos os lotes	58
Tabela 4. 4 - Composições da corrente de alimentação, para ambos os lotes	59
Tabela 4. 5 - Erros associados à composição da corrente de alimentação à torre	59
Tabela 4. 6 - Quantidades mássicas dos componentes nas correntes da alimentação, do evaporado e do resíduo final	67
Tabela 4. 7- Erros associados às quantidades dos componentes nas correntes de alimentação, do evaporado e do resíduo final	68
Tabela 4. 8 - Custos antes e após o aproveitamento do resíduo do lote 10 de abril de 2017	70
Tabela 4. 9 - Volumes da alimentação à torre, do destilado e do resíduo final para o lote 26 de maio de 2017.....	74
Tabela 4. 10 - Massas volúmicas e quantidades mássicas das correntes da alimentação, do destilado e do resíduo final, para o lote 26 de maio.....	75
Tabela 4. 11 - Quantidades mássicas dos componentes nas correntes da alimentação, do destilado e do resíduo final, para o lote 26 de maio.....	75
Tabela 4. 12 - Composições da corrente de alimentação, para o lote 26 de maio de 2017 .	76
Tabela 4. 13 - Erros associados à composição da corrente de alimentação à torre, referentes ao lote 26 de maio de 2017	76
Tabela 4. 14 - Quantidades mássicas dos componentes nas correntes da alimentação, do evaporado e do resíduo final, do lote 26 de maio de 2017	78
Tabela 4. 15- Erros associados às quantidades dos componentes nas correntes de alimentação, do evaporado e do resíduo final	78
Tabela 4. 16 - Custos de um esgotamento normal da torre e de um esgotamento antecipado com evaporação.....	79
Tabela 4. 17 - Dados técnicos e geométricos da torre de retificação.....	84
Tabela 4. 18 - Quantidades obtidas do processo de simulação sem a implementação dos controlos, ao fim de 72h de funcionamento	87

Tabela 4. 19 - Quantidades obtidas do processo de simulação sem a implementação dos controlos, ao fim de 12h de funcionamento	87
Tabela 4. 20 - Gamas de operação das variáveis controlada e manipulada e dados relativos à afinação para os controlos de temperatura (TIC), de pressão (PIC) e de nível (LIC)	88
Tabela 4. 21 - Quantidades obtidas das correntes de alimentação, de destilado e de resíduo e composição final do destilado obtido pela simulação ao fim das 52 h de funcionamento, para o ensaio realizado na torre e na simulação	92
Tabela A. 1 - Caracterização das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final do lote 15 de março de 2017	102
Tabela A. 2 - Caracterização das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final do lote 10 de abril de 2017	103
Tabela A. 3 – Caracterização das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final do lote 15 de março de 2017, tendo em conta as hipóteses apresentadas no capítulo 4.1.1	104
Tabela A. 4 – Caracterização das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final do lote 10 de abril de 2017, tendo em conta as hipóteses apresentadas no capítulo 4.1.1	105
Tabela A. 5 - Caracterização das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final do lote 26 de maio de 2017	106
Tabela A. 6 - Dados obtidos do levantamento, necessários para realizar os balanços materiais à torre, para ambos os lotes.....	107
Tabela A. 7 - Dados das condições de operação da torre, durante o funcionamento do lote de 15 de março de 2017.....	107
Tabela A. 8 - Dados das condições de operação da torre, durante o funcionamento do lote de 10 de abril de 2017	109
Tabela A. 9 - Dados das condições de operação da torre, durante o funcionamento do lote de 26 de maio de 2017	111
Tabela A. 10 - Caracterização das amostras da alimentação, do evaporado e do resíduo final do evaporador.....	115
Tabela A. 11 - Dados das condições de operação do evaporador durante o funcionamento do ensaio - 10 de abril de 2017	115
Tabela A. 12 - Dados das condições de operação do evaporador durante o funcionamento do ensaio - 26 de maio de 2017	116
Tabela A. 13 - Caudais de cada componente nas correntes de alimentação.....	116
Tabela A. 14 - Dados de temperatura de diferentes zonas da coluna e de pressão obtidos da simulação (PIC set-point= 0,075 bar)	117

Tabela A. 15 - Resultados dos controladores (com queda de pressão de 0,075 bar)	117
Tabela A. 16 - Resultados dos controladores (com queda de pressão de 0,3 bar)	117
Tabela A. 17 - Dados de temperatura de diferentes zonas da coluna e de pressão obtidos da simulação (com PIC set-point= 0,3 bar).....	118
Tabela B. 1 – Calores específicos dos componentes à temperatura das correntes	120
Tabela B. 2 – Calores específicos das correntes de alimentação, destilado e resíduo final	121

Lista de abreviaturas

ALMCONT – Corrente de alimentação continua da simulação;
CARGA – Corrente de carga inicial da simulação;
DESTILAD – Corrente de destilado da simulação;
DSC – Sistema informático;
FFA – Ácidos gordos livres;
IBC's – Tanques de volume 1m³;
POT – Reebulidor da simulação;
RESIDUO – Corrente de resíduo final da simulação;
RRI - Recolha de resíduos industriais;
UCO – Óleos usados;

Lista de símbolos

- x_n^* – Fração molar do componente mais volátil em equilíbrio com y_n ;
- y_n^* - Fração molar do componente mais volátil em equilíbrio com x_n ;
- $\Delta H_{\text{vaporização}}$ – Calor latente de vaporização (kJ/kg);
- h_F - Entalpia específica da alimentação (kJ/kg);
- h_L - Entalpia específica do líquido (kJ/kg);
- D_t - Quantidade total de destilado (kmol);
- E_M^L – Eficiência de Murphree (de prato) para a fase líquida;
- E_M^V - Eficiência de Murphree (de prato) para a fase vapor;
- H_V - Entalpia específica do vapor (kJ/kg);
- H_x – Entalpia de uma determinada corrente (kJ/kg)
- \bar{L} – Caudal da corrente líquida que abandona o prato da alimentação (kmol/m³);
- N_i - Fluxo molar do componente i (kmol de i s⁻¹m⁻²);
- P_i^{sat} - Pressão de saturação do componente i à temperatura da mistura (kPa);
- P_{liquido} – Pressão da fase líquida (kPa);
- P_{vapor} – Pressão da fase vapor (kPa);
- T_{liquido} - Temperatura da fase líquida (°C);
- T_{ref} - Temperatura de referência (°C)
- T_{vapor} – Temperatura da fase vapor (°C);
- V_x – Volume de uma determinada corrente/componente (m³)
- W_f – Quantidade final de resíduo (kmol);
- cp_x – Capacidade calorífica de uma determinada corrente/componente (kJ/(kgK))
- $dx_{i,w}$ - Variação da composição do componente i na alimentação na destilação descontínua;
- $f_{i,\text{puro}}^L$ - Fugacidade do componente i quando puro;
- f_i – Fugacidade do componente i na mistura;
- f_i^L – Fugacidade do componente i na fase líquida;
- f_i^V – Fugacidade do componente i na fase vapor;
- k_i - Coeficiente de transferência de massa (m/s);
- m_x – Massa de uma determinada corrente/componente (kg)
- $x_{i,Df}$ – Fração molar do componente i na fase líquida no destilado final;

$x_{i,Wf}$ - Fração molar do componente i no resíduo;
 x_i – Fração molar do componente i na fase líquida;
 x_i - Fração molar do componente i no líquido;
 x_j – Composição do líquido que sai do andar j e que provém do andar j-1;
 x_n – Fração molar do componente mais volátil na fase líquida, no prato n;
 x_{n-1} - Fração molar do componente mais volátil na fase líquida do prato imediatamente acima do prato n;
 $y_{i,D}$ – Fração molar do componente i na fase vapor no destilado;
 y_i – Fração molar do componente i na fase vapor;
 y_i - Fração molar do componente i no vapor;
 y_{j+1} – Composição do vapor que chega ao andar j e que provém do andar j+1;
 y_n - Fração molar do componente mais volátil na fase vapor, no prato n;
 y_{n+1} - Fração molar do componente mais volátil na fase vapor do prato imediatamente abaixo do prato n;
 z_{iF} - Fração molar do componente i na alimentação;
 α_{AB} - Volatilidade relativa de A relativamente a B;
 γ_i - Coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;
 η_x – Rendimento da caldeira/de evaporação (%)
 μ_i^L - Potencial químico do componente i da fase líquida;
 μ_i^V - Potencial químico do componente i da fase vapor;
 ϕ_i – Coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;
 μ - viscosidade do fluido à temperatura a que se encontra (Pa.s);
 μ_w - viscosidade do fluido à temperatura da parede da serpentina (Pa.s);
A – Área (m²);
CH₃OH – metanol
CH₃ONa – catalisador metilato de sódio
D – Diâmetro (m);
D_n – Diâmetro de Nusselt (m);
D_x – tanques de armazenamento e equipamentos do processo
F – Caudal molar da alimentação (kmol/m³);
G – Energia livre de Gibbs (kJ/mol);
H - Entalpia do sistema (kJ/kg);

HCl – ácido clorídrico

K – Condutividade térmica (W/(mK));

K_i - Razão de equilíbrio do componente i;

KOH – hidróxido de potássio

L – Caudal molar da corrente de fundo (líquida) (kmol/m³);

MSA – catalisador ácido metano sulfónico

NaOH – hidróxido de sódio

P – Perímetro (m);

Pr – Número de Prandtl;

PV - Trabalho realizado pelo sistema (W);

Q – Calor envolvido (kJ);

R – Constante dos gases perfeitos (J mol K⁻¹);

R – Razão de refluxo;

Re – Número de Reynolds;

R_x – reatores dos processos

TK_x – tanques de armazenamento externos

TS - Produto da temperatura com a entropia do sistema (K.kJ/kg);

U - Energia interna do sistema (kJ/kg);

V - Caudal molar da corrente de topo (vapor) (kmol/m³);

D - Caudal de destilado (kmol/m³);

Er – Erro relativo

PCI – Poder calorífico inferior (kJ/kg)

dW – Variação da alimentação na destilação descontínua;

q - Razão entre o aumento do caudal molar da corrente líquida e a quantidade da alimentação, no prato n;

t – Tempo de operação (s);

1. Introdução

1.1. Enquadramento do estágio/dissertação

A realização desta dissertação/estágio está inserida no âmbito da unidade curricular *Dissertação/Estágio do Mestrado em Engenharia Química – Energia e Biorrefinaria, ISEP*. O objetivo geral consiste no desenvolvimento de um trabalho, do ramo de estudo, no âmbito de uma empresa ou no desenvolvimento de um trabalho de investigação. A realização de um estágio permite ainda proporcionar um contacto prévio com o mundo de trabalho para que os alunos possam conhecer as responsabilidades enquanto Engenheiros Químicos, de forma a prepará-los para essa transição.

O presente estágio decorreu na empresa *Bioportdiesel, S.A.* e teve a duração de aproximadamente cinco meses, com início a 23 de fevereiro e término a 31 de julho. O horário de trabalho estabelecido correspondeu ao horário normal, das 09h00m às 18h00m.

1.2. Tema e objetivos do estágio/dissertação

A dissertação foi realizada, depois de critérios de seleção prévios, numa empresa com o intuito de desenvolver um trabalho de interesse para a mesma. A empresa *Bioportdiesel* teve o interesse e requereu um estudo de simulação e otimização de uma unidade do processo de produção do biodiesel. Essa unidade consiste numa torre de retificação para recuperar e reutilizar o metanol utilizado no processo de produção do biodiesel.

1.3. Apresentação da empresa *Bioportdiesel, S.A.*

A *Bioportdiesel, S.A* é uma empresa situada no parque empresarial de Paredes. Destina-se à produção de biodiesel através de matérias-primas residuais como óleos usados, subprodutos de óleos (oleínas) e óleos virgens refinados. A produção do diesel a partir de óleos atribui, segundo IEA Bioenergy, à *Bioportdiesel* a classificação de *biorrefinaria de produtos energéticos* cujo principal objetivo é a produção de biocombustíveis (biodiesel). A utilização de matérias-primas não fósseis diminui o impacto ambiental provocado pela empresa, sendo por isso uma empresa mais sustentável relativamente às refinarias.

1.4. Organização do relatório

O presente relatório representa o elemento final da dissertação/estágio do mestrado e descreve todo o trabalho desenvolvido na empresa com vista à realização do estudo pretendido.

A sua estrutura contém todas as seções da constituição normal de um relatório, devidamente adequada ao tema do trabalho desenvolvido.

No subcapítulo 1.5 são descritos os processos e as unidades produtivas da empresa Bioportdiesel, S.A.

No capítulo 2 é realizada uma revisão bibliográfica sobre os conceitos e fundamentos relacionados com o processo de separação envolvido no trabalho.

No capítulo 3 descrevem-se as atividades desenvolvidas durante o estágio na empresa, como a integração global na empresa desde todo o processo de produção do biodiesel bem como o tratamento prévio realizado às matérias-primas, até aos controlos efetuados dos processos, dos óleos e do produto final. Neste capítulo são ainda descritas as condições e modos de operação do equipamento em estudo, a torre de retificação do metanol, a ferramenta utilizada para simular e otimizar o mesmo e ainda é introduzido um estudo com o objetivo de otimizar o funcionamento da torre.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos na realização do presente trabalho assim como a discussão dos mesmos.

As conclusões dos resultados encontram-se no capítulo 5.

Em anexo encontram-se todos os dados recolhidos para o desenvolvimento do trabalho (anexo A) e um exemplo de cálculo (anexo B).

1.5. Processos e unidades produtivas da empresa Bioportdiesel S.A.

A empresa *Bioportdiesel* apresenta atualmente quatro unidades produtivas, nomeadamente o processo de produção do biodiesel, o tratamento prévio das matérias-primas, o tratamento das gliceras obtidas na produção e a retificação/purificação do metanol recuperado do processo produtivo.

As quatro unidades são integradas de forma a tornar os processos fechados, recuperando e reutilizando reagentes necessários ao processo como o metanol. São ainda recuperados e reintroduzidos novamente no processo o biodiesel resultante da separação/decantação nos tanques de armazenamento e os ácidos gordos resultantes da

acidificação da glicerina. Na Figura 1. 1 encontra-se representada uma planta simples do processo de produção.

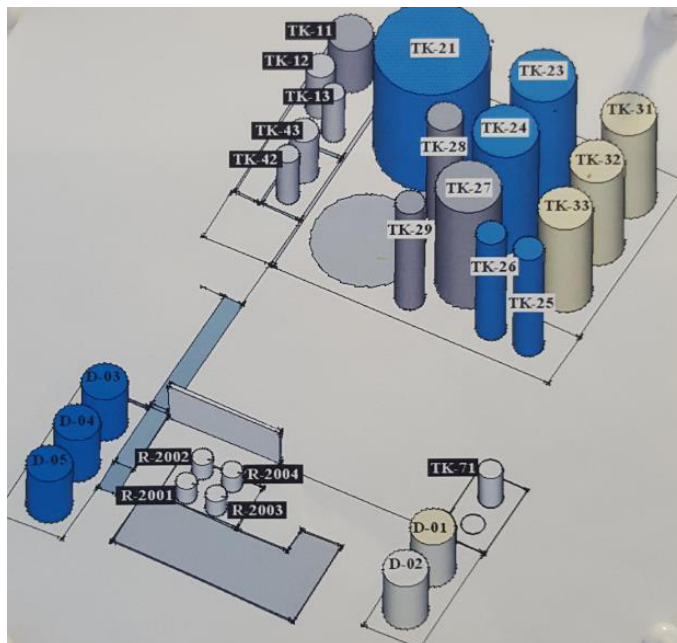


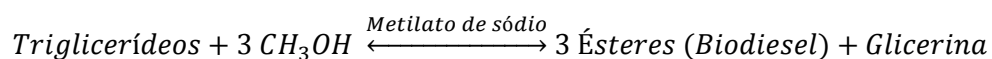
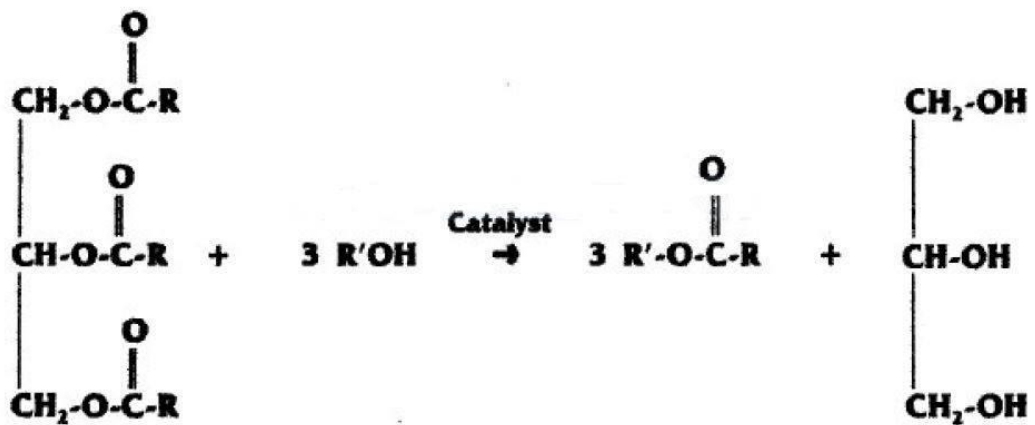
Figura 1. 1 - Planta simples do processo de produção do biodiesel

1.5.1 Processo de produção do Biodiesel

O processo de produção do biodiesel é um processo contínuo, controlado e automatizado. Este apresenta uma série de etapas desde a utilização das matérias-primas já tratadas até ao produto final, o biodiesel. O tratamento dos óleos será explicado no tópico seguinte.

Com as matérias-primas (óleos) tratadas e de acordo com as especificações pretendidas, estas são introduzidas num reator juntamente com o metanol e um catalisador (metilato de sódio). A alimentação atual de matérias-primas ronda as 3,55 t/h e a quantidade de metilato de sódio e de metanol a introduzir no reator é cerca de 80% relativamente à quantidade total a introduzir destes compostos. A reação verificada na produção do biodiesel é uma reação de transesterificação no qual se convertem os triglicerídeos em ésteres. As condições ótimas de temperatura nesta reação são de 60-70°C e o aumento de pressão verificado deve ser de 1 bar (pressão à entrada e saída do reator de cavitação de 1,5 e 2,5 bar, respetivamente). Nesta reação há a formação de um subproduto, a glicerina, que é posteriormente utilizado no tratamento das matérias-primas e tratado para expedir. A reação de transesterificação dá-se num reator de cavitação a uma velocidade muito rápida, segundo

três reações: a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, estes em monoglicerídeos e por último a conversão dos monoglicerídeos em glicerina. Em cada uma destas etapas da reação há a formação de um éster (biodiesel) e o consumo de uma molécula de metanol. A reação global de transesterificação pode ser representada pela Equação 1. 1 [1].



Equação 1. 1

A mistura dos produtos é posteriormente submetida a um processo de decantação de forma a separar em duas fases, uma fase mais densa (glicerina) e uma fase menos densa (rica em ésteres). A fase menos densa segue do decantador para uma unidade de coalescência que tem como objetivo remover ainda alguma glicerina presente no biodiesel, bem como contaminações.

A fase leve reage novamente num segundo reator de cavitação sendo agora a quantidade de metilato de sódio e de metanol a introduzir cerca de 20% do total. Como o biodiesel apresenta, nesta fase, menores quantidades de glicerina, esta segunda reação permite converter alguns tri, di e monoglicerídeos, ainda existentes no biodiesel, em ésteres. Após a reação, a mistura é novamente decantada para separar o biodiesel da glicerina. É adicionado, posteriormente, ao biodiesel, ácido fosfórico para neutralizar o catalisador (base). O biodiesel é submetido a uma vaporização flash de forma a recuperar algum metanol presente. Com a recuperação do metanol a solubilidade da glicerina no biodiesel diminui e por essa razão consegue-se extrair glicerina ainda presente no biodiesel. Este é submetido a um tratamento de permuta iónica com o fim de remover impurezas, através do contacto do biodiesel com resinas. Seguidamente, é direccionado para um novo flash com o objetivo de recuperar, novamente, metanol ainda presente. Para reduzir o FBT (Filter Blocking Tendency

– parâmetro imposto pela norma IP 387 do gasóleo, $FBT < 2$) e eliminar contaminações, o biodiesel é filtrado e só depois é armazenado.

O metanol recuperado do processo é armazenado no tanque TK25 (Figura 1. 1), para posteriormente ser retificado e no tanque TK71 para ser utilizado na regeneração das resinas. A glicerina é armazenada no tanque TK72 para ser utilizada no tratamento prévio das matérias-primas. As resinas são regeneradas com metanol em diferentes etapas: numa primeira etapa são regeneradas com 3 m³ de metanol proveniente do TK71 e com 4 m³ de metanol novo/retificado proveniente do TK11, e numa segunda fase faz-se passar biodiesel para remover o metanol presente nas mesmas. O metanol utilizado na regeneração das resinas (os 3 m³), por se encontrar contaminado com as impurezas das resinas como biodiesel, glicerina e outras, é armazenado no tanque TK26 para posteriormente ser recuperado na unidade de tratamento da glicerina. Os 4 m³ de metanol novo/retificado são armazenados no tanque de metanol recuperado (TK25) porque apresentam um menor teor das contaminações já referidas. O biodiesel com excesso de metanol é armazenado no tanque D04 para posteriormente se proceder à recuperação deste metanol e reutilizar o biodiesel no processo. Na Figura 1. 2 encontra-se representado o processo contínuo da produção do biodiesel.

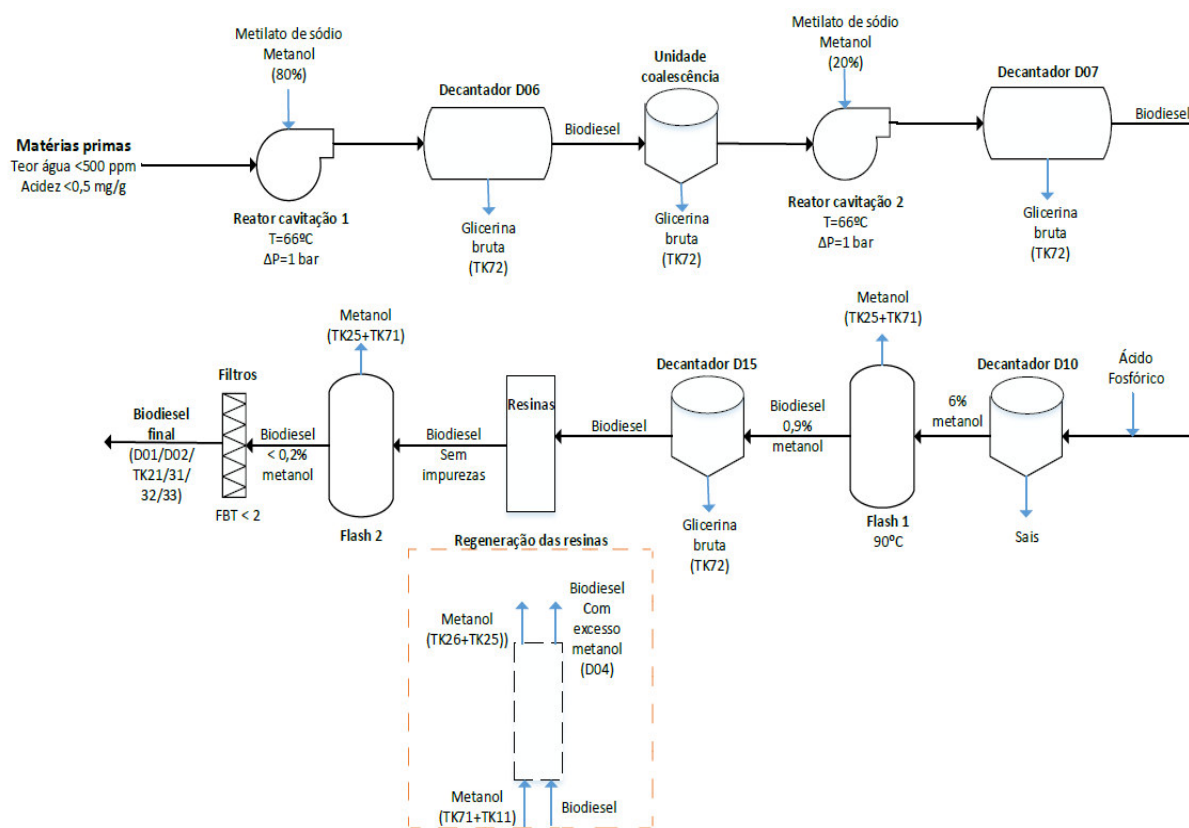


Figura 1. 2 - Esquema do processo contínuo da produção do biodiesel

1.5.2 Unidade de tratamento das matérias-primas

As matérias-primas usadas no processo de produção do biodiesel são, como já foi referido, os óleos virgens e óleos residuais, como os óleos usados e os subprodutos de óleos (oleínas). Os óleos residuais são classificados dependendo do seu teor em ácidos gordos livres (FFA). Os óleos usados (UCO) são considerados matérias-primas de baixa acidez (com baixo teor de ácidos gordos livres (até 2,5%)), enquanto que as oleínas são consideradas matérias-primas de alta acidez por apresentarem um elevado teor de ácidos gordos livres (superior a 2,5%).

A presença de ácidos gordos livres nas matérias-primas usadas no processo de produção do biodiesel prejudica o rendimento do processo e a qualidade do mesmo, pois os ácidos gordos livres têm a tendência para formar sabões em meio alcalino. A formação de sabões implica uma perda de rendimento do processo porque não só ácidos gordos livres reagem com o metilato de sódio e formam sabões, quando estes podiam reagir e formar

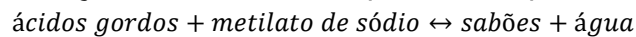
ésteres, como também se perde biodiesel pelo aumento da solubilidade do mesmo na glicerina, aumento esse verificado pela presença de sabões [2].

Para diminuir o teor de ácidos gordos livres e minimizar desta forma a formação de sabões são efetuados pré-tratamentos às matérias-primas. Os óleos de baixa acidez são tratados com a glicerina bruta (que contem catalisador do processo (metilato de sódio)) proveniente do processo de forma a neutralizar os ácidos gordos livres. Os sabões formados ficam retidos na glicerina, que posteriormente é tratada, e os óleos usados tratados, que apresentam menor teor de ácidos gordos livres, são assim armazenados no tanque D03, da figura 1.1, para serem utilizados no processo. A glicerina bruta tem ainda a função de agregar a água presente nos óleos, de forma a diminuir, assim, a humidade destes para o valor pretendido (teor < 550 ppm). A diminuição da humidade nas matérias-primas é um aspeto importante a ter em consideração, pois ésteres na presença de água formam ácidos gordos livres e estes na presença de metilato de sódio formam sabões [3]. O tratamento das matérias-primas de alta acidez é um tratamento diferente dos óleos de baixa acidez. Aquelas são tratadas através de uma reação de esterificação em meio ácido por adição, a essas matérias-primas, de metanol e catalisador MSA. Na reação de esterificação em meio ácido, os ácidos gordos livres reagem com o metanol, na presença de um catalisador ácido, e formam ésteres (biodiesel) que serão incorporados no processo contínuo. Após a reação de esterificação em meio ácido, as oleínas são ainda neutralizadas com metilato de sódio presente na glicerina bruta com o objetivo de formar sabões pela reação de alguns ácidos gordos livres, ainda presentes, com o metilato de sódio. Esta segunda reação é comum ao processo do pré-tratamento das matérias-primas de baixa acidez e tem como objetivo adquirir a acidez pretendida (<0,5 mg/g). Poderá ser necessário a adição de KOH para que o pH desta matéria prima seja superior a 9,5, tal como se requer nos óleos de baixa acidez.

Ambos os tratamentos, das diferentes matérias-primas, são realizados num reator fechado com a duração de 2 e 3 horas para os óleos de baixa e alta acidez, respetivamente. As condições pretendidas, de humidade e de acidez, para os óleos tratados são de 500 ppm e 0,5 mg/g, respetivamente. Os óleos virgens não necessitam de pré-tratamentos pois já se encontram refinados.

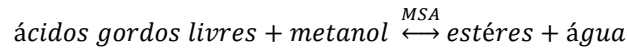
As reações de neutralização dos óleos usados e das oleínas, e de esterificação ácida das oleínas encontram-se representadas pela Equação 1. 2, Equação 1. 4 e Equação 1. 3, respetivamente.

Reação de neutralização dos óleos usados (baixa acidez):



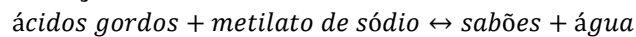
Equação 1. 2

Reação de esterificação ácida das oleínas (alta acidez):



Equação 1. 3

Reação de neutralização das oleínas:



Equação 1. 4

1.5.3 Unidade de tratamento das Glicerinas

A glicerina bruta usada nos pré-tratamentos das matérias-primas contaminada com sabões, água, metanol e outras contaminações é armazenada no tanque TK26, da Figura 1. 1, para ser tratada. Os sabões presentes na glicerina são convertidos em ácidos gordos livres, por reação com ácido clorídrico, e estes são introduzidos no tanque das matérias-primas de alta acidez para serem tratados. A glicerina acidulada é neutralizada por adição de hidróxido de sódio para posteriormente ser seca num evaporador. Esta secagem consiste na remoção do metanol presente na glicerina, por evaporação, com o objetivo de o recuperar. O metanol é seguidamente retificado, numa torre de retificação, com o fim de o reintroduzir no processo contínuo. A unidade de tratamento da glicerina após os pré-tratamentos das matérias-primas é representada na Figura 1. 3.

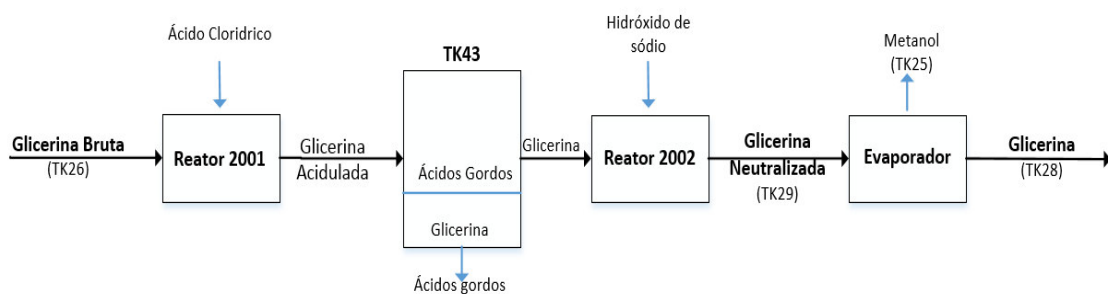


Figura 1. 3 - Esquema da unidade de tratamento da glicerina bruta

1.5.4 Unidade de retificação do metanol

O metanol recuperado de todo o processo, quer do processo contínuo da produção do biodiesel, que contempla o metanol recuperado dos flash e o utilizado na regeneração das resinas, quer da unidade de tratamento da glicerina, na etapa de evaporação, é retificado, ou seja, purificado na torre de retificação. A torre de retificação é uma coluna de destilação constituída por 32 pratos de campânulas. A alimentação em contínuo é composta por metanol contaminado com água, biodiesel e alguma glicerina. Na corrente de topo é recuperado o metanol com elevada qualidade. A torre não possui corrente de cauda, sendo o resíduo final apenas removido no fim da operação. O funcionamento detalhado da torre é explicado em pormenor no capítulo 3. O fluido de aquecimento utilizado é o óleo térmico. Este fluido é o fluido utilizado nos locais do processo produtivo que requerem energia térmica e provém de uma caldeira a biomassa – pellets. O metanol retificado é condensado por água de refrigeração e é armazenado no TK11 para ser novamente utilizado no processo. Um esquema muito simples da unidade de retificação do metanol é representado na Figura 1. 4.

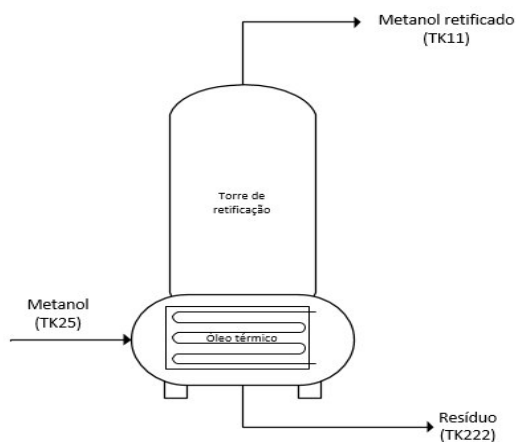


Figura 1. 4 - Esquema da unidade de retificação do metanol

As condições de operação e o modo de funcionamento da torre de retificação são aspetos que necessitam, no momento, de serem estudados com o fim de simular e otimizar a torre de retificação, garantindo a qualidade do metanol retificado. Com o objetivo de melhorar o desempenho da torre de retificação e obter metanol com elevada qualidade, além de encontrar o modelo representativo do seu funcionamento, pensou-se num estudo, que será desenvolvido nesta dissertação, com o fim de obter as melhores condições operatórias, bem como o melhor modo de funcionamento da torre.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Processos de Separação

A utilização dos vários processos de separação tem-se verificado muito significativa, desde há mais de dois mil anos, nos mais diversos tipos de indústria. Hoje em dia, o uso destas técnicas torna-se intensivo em indústrias específicas como química, biológica e farmacêutica [4].

Os processos de separação baseiam-se em princípios de separação específicos e diferentes entre si de modo a serem adequados para um determinado objetivo de separação. A destilação, absorção, desabsorção, evaporação, condensação, adsorção, cristalização, filtração, eletrodialise, entre outros, são exemplos de técnicas de separação. Todas as operações referidas envolvem princípios de separação entre diferentes fases que têm como base fenómenos de equilíbrio de fases e de transferência de massa. Os equilíbrios podem ser equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-gás e fluido-sólido dependendo do tipo do processo de separação pretendido. Contudo, existem operações, nas indústrias já referidas, que envolvem o contacto entre mais do que duas fases. Os processos de separação são limitados pelos equilíbrios termodinâmicos estabelecidos, no que se refere à quantidade de componente que é separado, como será abordado em pormenor no tópico seguinte [4].

A transferência de massa é o fenómeno de base, além do equilíbrio de fases, nos processos de separação e consiste no transporte de um dado componente de uma fase para a outra e até mesmo no interior de uma única fase. A separação dos vários componentes que constituem uma alimentação, entre diferentes fases, ocorre quando existe uma diferença em alguma propriedade física ou química, sendo essa diferença designada por força motriz. Exemplos de forças motriz são pressões de vapor, gradientes de concentrações, solubilidade de um gás num líquido, entre outros. Para promover a separação dos componentes entre fases são necessários agentes de separação específicos para uma determinada técnica de separação, como, por exemplo, calor e membranas. Quando não se verificam diferenças em qualquer propriedade, a força motriz é nula e o sistema encontra-se em equilíbrio [4]. Assim as diferenças entre as condições em que um determinado sistema se encontra e as condições de equilíbrio, podem ser representadas pelo fluxo de transporte de um determinado componente desse sistema, segundo a Equação 2. 1 [4].

$$N_i = k_i \times \text{Força motriz}$$

Equação 2. 1

Em que N_i é o fluxo do componente i ; k_i é o coeficiente de transferência de massa e *Força motriz* é a diferença de uma propriedade física ou química entre as condições do sistema e de equilíbrio, para as diferentes fases.

O mecanismo da transferência de massa, tal como o do equilíbrio termodinâmico, limita os processos de separação no que diz respeito à velocidade de separação. Para contornar as limitações do equilíbrio termodinâmico e da transferência de massa, é por vezes necessário conduzir as separações em andares de equilíbrio para promover o contacto entre as fases de forma a aumentar e obter o rendimento da separação pretendido [4].

A separação de componentes miscíveis em misturas líquidas é um processo relevante para várias indústrias, sendo por isso a destilação a técnica mais utilizada para esse fim. A destilação é utilizada para separar componentes de misturas cujas diferenças de volatilidade são pequenas, o que implica uma insuficiência da separação por vaporização. Para melhorar a eficiência da separação, esta técnica normalmente é realizada em colunas de destilação com andares de equilíbrio. A utilização da destilação debruça-se muitas vezes na recuperação de componentes voláteis em misturas multicomponentes, contribuindo para a melhoria da economia das indústrias e para a preservação do meio ambiente.

2.2. Termodinâmica e Equilíbrio de Fases

O equilíbrio termodinâmico é um princípio de separação que limita o processo pois, como já foi referido, define a concentração máxima que é possível separar. A concentração máxima que se consegue obter corresponde à diferença entre a condição que um sistema se encontra e a condição de equilíbrio. Quando se atinge essa condição a força motriz é nula [4]; [5].

2.2.1. Equilíbrio Líquido-Vapor

O equilíbrio termodinâmico verificado no processo de separação – Destilação - é o equilíbrio líquido-vapor. A separação dos componentes é conseguida pela diferença de volatilidades através do aquecimento da alimentação.

O equilíbrio entre duas ou mais fases é verificado quando são satisfeitos três tipos de equilíbrios, o térmico, mecânico e termodinâmico [4].

- ✓ O equilíbrio térmico atinge-se quando não se verificam diferenças de fluxos de calor entre as fases:

$$T_{liquido} = T_{vapor}$$

Equação 2. 2

Em que T é a temperatura em ambas as fases.

- ✓ O equilíbrio mecânico verifica-se quando não existem diferenças de pressão entre as fases, sendo que:

$$P_{liquido} = P_{vapor}$$

Equação 2. 3

Em que P é a pressão em ambas as fases.

- ✓ O equilíbrio termodinâmico está relacionado com a inexistência de variações na composição dos componentes da mistura em ambas as fases, à mesma temperatura e pressão. Processos irreversíveis, em condições de temperatura e pressão constantes, são espontâneos no sentido da diminuição da energia livre de Gibbs. Esta energia relaciona a energia total associada a um sistema disponível para realizar trabalho, em que contabiliza a energia total do sistema – a entalpia, e a energia indisponível para realizar trabalho – a entropia. A energia livre de Gibbs é definida pela Equação 2. 4 [6].

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Equação 2. 4

Em que H é a entalpia do sistema, U a energia interna do sistema, PV é o trabalho realizado pelo sistema e TS é o produto da temperatura com a entropia do sistema.

Para um sistema fechado a pressão e temperatura constante, o estado de equilíbrio verifica-se quando a energia livre de Gibbs é mínima [5], [7]:

$$(dG)_{P,T} = 0$$

Equação 2. 5

Este é o critério geral de equilíbrio. Considerando, o caso específico do equilíbrio líquido-vapor, um sistema fechado de duas fases em equilíbrio e sendo cada fase um sistema aberto capaz de transferir massa para a outra fase, a variação da energia livre de Gibbs é representada pela Equação 2. 6 para ambas as fases [6].

$$V^L dP - S^L dT + \sum_{i=1}^c \mu_i^L dn_i^L = V^V dP - S^V dT + \sum_{i=1}^c \mu_i^V dn_i^V$$

Equação 2. 6

Em que μ_i^L , μ_i^V é o potencial químico das fases líquida e vapor, respetivamente e dn_i^L , dn_i^V é a variação do que é transferido de cada componente da fase líquida para a fase vapor e da fase vapor para a fase líquida, respetivamente.

Sendo a pressão e temperatura constantes e o sistema fechado, em que o que é transferido de um componente da fase líquida para a fase de vapor é mesmo da fase vapor para a fase líquida, o equilíbrio químico pode ser definido pela Equação 2. 7 [5], [7].

$$\sum_{i=1}^c (\mu_i^L - \mu_i^V) dn_i^L = 0$$

Equação 2. 7

Pela regra do anulamento do produto e sabendo que $dn_i^L \neq 0$, a Equação 2. 8 representa assim o critério geral do equilíbrio de fases, em que o equilíbrio é dado pela igualdade dos potenciais químicos de cada componente em ambas as fases.

$$\mu_i^L = \mu_i^V$$

Equação 2. 8

Uma forma alternativa de representar o equilíbrio entre fases é através do conceito de fugacidade, que se relaciona com o potencial químico segundo a Equação 2. 9 [5], [7].

$$d\mu_i = RT d \ln f_i$$

Equação 2. 9

Em que R é a constante dos gases perfeitos, T a temperatura da mistura e f_i é a fugacidade do componente i na mistura.

Integrando a Equação 2. 9 obtém-se a Equação 2. 10.

$$\mu_i = RT \ln f_i + C$$

Equação 2. 10

Em que C é função da temperatura.

Pelo equilíbrio térmico sabe-se que a temperatura, em ambas as fases, é igual e sendo o potencial químico também igual para ambas as fases, o equilíbrio entre fases pode ser verificado pela igualdade das fugacidades de um componente em ambas as fases e é representado matematicamente pela Equação 2. 11 [4], [5], [7].

$$f_i^L = f_i^V$$

Equação 2. 11

Normalmente o critério de equilíbrio mais utilizado é a igualdade das fugacidades dos componentes em ambas as fases. As fugacidades são determinadas através do coeficiente de fugacidade e de atividade para as fases vapor e líquida, respetivamente. Pela termodinâmica das misturas, o coeficiente de fugacidade dá uma ordem de grandeza do desvio do comportamento de gás ideal e o coeficiente de atividade mede o afastamento da mistura em relação às misturas ideais [5], [8]. Estes coeficientes são definidos na Equação 2. 12 e na Equação 2. 13, respetivamente.

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i P}$$

Equação 2. 12

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_{i,puro}^L}$$

Equação 2. 13

Em que x_i , y_i são as frações molares do componente i na fase líquida e na fase vapor, respetivamente, P é a pressão da mistura e $f_{i,puro}^L$ é a fugacidade do componente i quando puro.

Para pressões moderadas a $f_{i,puro}^L = P_i^{sat}(T \text{ da mistura})$, então a fugacidade do componente i na fase líquida é dada pela Equação 2. 14 [5], [8].

$$f_i = \gamma_i x_i P_i^{sat}$$

Equação 2. 14

Em que P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i à temperatura T da mistura e pode ser determinada a partir da *equação de Antoine*, *carta de Cox* e tabelas.

O critério de equilíbrio de fases é então definido pela Equação 2. 15 [4].

$$y_i \phi_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat}$$

Equação 2. 15

Em muitas situações da indústria a Equação 2. 15 pode ser simplificada da seguinte forma:

- ✓ Para pressões baixas, pode-se assumir comportamento de gás ideal, sendo $\phi_i = 1$;
- ✓ Para misturas líquidas ideais, $\gamma_i = 1$, sendo válida a lei de Raoult.

Para misturas líquidas reais torna-se necessário conhecer os valores dos coeficientes de atividade. Estes são determinados a partir de dados experimentais do equilíbrio líquido vapor e de correlações obtidas por modelos de soluções. O equilíbrio líquido-vapor pode ser representado graficamente por diagramas do tipo T - x - y e y - x . Na Figura 2. 1 encontra-se representado um diagrama exemplificativo do equilíbrio líquido-vapor para uma mistura binária [4].

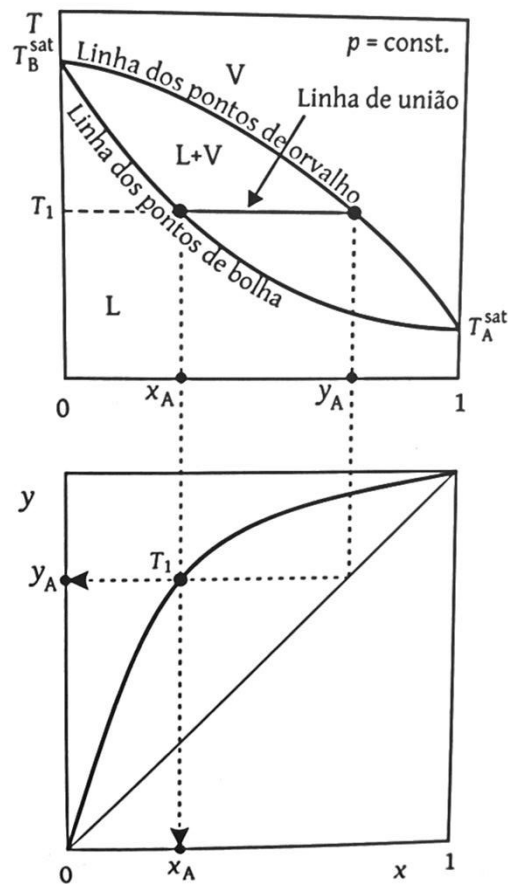


Figura 2. 1 - Equilíbrio líquido-vapor para uma mistura binária [4]

A partir de um diagrama y - x é possível determinar as composições das fases líquida e vapor em equilíbrio. Contudo os equilíbrios podem também ser conhecidos analiticamente através do conceito de volatilidade relativa. A volatilidade relativa expressa a diferença de volatilidade entre os dois componentes, para uma mistura binária, e é definida pela Equação 2. 16. A volatilidade relativa indica ainda o grau de dificuldade de separação entre os componentes, sendo que a separação é tanto mais difícil quanto menor for a volatilidade relativa. Misturas com volatilidades relativas iguais a 1, em que a curva de equilíbrio coincide

com a diagonal do diagrama y-x, não possuem uma separação eficaz, pelo que os componentes não podem ser separados completamente por destilação [4].

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B}$$

Equação 2. 16

Em que K_i é razão de equilíbrio do componente i e é definida pela Equação 2. 17.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Equação 2. 17

O equilíbrio líquido-vapor pode assim ser conhecido com a determinação das razões de equilíbrio dos componentes. Como a razão de equilíbrio, para cada componente, depende da pressão de saturação e esta da temperatura, o cálculo do equilíbrio líquido-vapor implica um processo iterativo porque não se conhece o valor da temperatura de ebulição da mistura.

2.3. Destilação Flash

A destilação flash é caracterizada como sendo uma destilação instantânea de uma determinada alimentação. Esta operação de separação contínua realiza-se apenas num único andar de equilíbrio no qual a alimentação é vaporizada através da passagem por uma válvula de expansão. No ponto de vaporização da alimentação, a válvula de expansão, há a formação de duas fases, líquida e vapor, que se encontram em equilíbrio [4].

A destilação flash é o processo de separação mais simples e normalmente é o que apresenta um menor grau de separação dos componentes, a não ser que estes possuam uma elevada volatilidade relativa. Por este motivo a destilação flash é considerada, normalmente, uma técnica de separação auxiliar para as indústrias, sendo que a sua utilização tem como objetivo uma pré-separação de componentes de correntes que irão posteriormente ser tratadas em tipos de separação mais eficazes [4]. Na Figura 2. 2 - Esquema representativo de uma destilação flash [4] encontra-se representado um esquema de uma destilação flash.

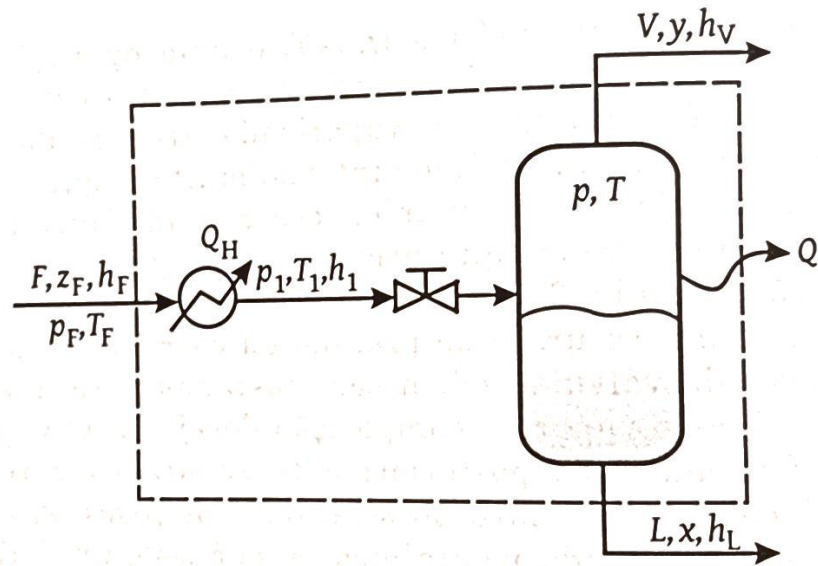


Figura 2. 2 - Esquema representativo de uma destilação flash [4]

A análise de uma destilação flash requer o conhecimento da caracterização das correntes que lhe estão associadas. Balanços materiais e energéticos ao processo permitem conhecer a caracterização dessas correntes, como caudais de vapor e líquido formados, composição dos mesmos e ainda parâmetros como pressão, temperatura e conteúdo energético necessário para que ocorra a destilação. Os balanços de massa, global e a cada componente, e de energia são representados pela Equação 2. 18, Equação 2. 19 e Equação 2. 20 [9].

$$F = L + V$$

Equação 2. 18

Em que F, L e V são os caudais molares das correntes de alimentação, líquido e vapor, respetivamente.

$$Fz_{i,F} = Lx_i + Vy_i \quad i = 1, \dots, C$$

Equação 2. 19

Em que $z_{i,F}$, x_i e y_i são as frações molares dos componentes na alimentação, no líquido e no vapor, respetivamente.

$$Fh_F + Q = Lh_L + VH_V$$

Equação 2. 20

Em que h_F , h_L e H_V são as entalpias específicas das correntes de alimentação, líquida e de vapor, respetivamente e Q é o calor a fornecer à alimentação.

Definindo que $f=V/F$ como a fração da alimentação que é vaporizada, o balanço de massa a cada componente e o balanço de energia são apresentados sob a forma da Equação 2. 21 e da Equação 2. 22 [9].

$$y_i = \frac{z_{i,F}}{f} - \frac{1-f}{f} x_i \quad i = 1, \dots, C$$

Equação 2. 21

$$h_F + \frac{Q}{f} = (1-f)h_L + fH_V$$

Equação 2. 22

O equilíbrio líquido-vapor pode assim ser determinado. Caso não se conheça a fração de alimentação que é vaporizada dever-se-á utilizar um processo iterativo. A frações molares dos componentes no líquido e no vapor poderão ser determinadas através da razão de equilíbrio definida na Equação 2. 17. Nesse caso ter-se-á [4], [9], [10]:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + f(K_i - 1)}$$

Equação 2. 23

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + f(K_i - 1)}$$

Equação 2. 24

De forma a evitar o processo iterativo e sabendo que a diferença das frações dos componentes no vapor e no líquido é nula, a fração f , e conseqüentemente x_i e y_i , pode ser determinada pela Equação 2. 25 [4], [10].

$$\sum_{i=1}^C \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + f(K_i - 1)} = 0$$

Equação 2. 25

2.4. Destilação Descontínua

O processo de destilação descontínua ou batch é um processo utilizado quando se pretende satisfazer algum dos seguintes objetivos [4]:

- ✓ Usar o mesmo equipamento para destilar diferentes produtos;
- ✓ Produzir poucas quantidades de destilado;
- ✓ Produzir diferentes composições de destilado;
- ✓ Operar esporadicamente;

A destilação batch consiste na separação de componentes de uma alimentação que é introduzida inicialmente num ebulidor onde é vaporizada para obter um destilado rico no componente mais volátil (componente que se pretende obter). No fim da destilação obtém-se um resíduo rico no componente menos volátil. Este processo de separação é um processo que opera em estado não estacionário e por esse motivo, a composição do destilado e do resíduo varia com o tempo, sendo que no início o destilado apresenta composições mais ricas no componente mais volátil e essa composição tende a diminuir com o decorrer do tempo. O mesmo se verifica com a composição do componente mais volátil no resíduo [4].

Existem dois modos de operação em destilação descontínua: operação com um andar de equilíbrio ou com múltiplos andares.

2.4.1. Destilação descontínua: operação com um andar de equilíbrio

A destilação descontínua com um único andar de equilíbrio consiste na vaporização de uma alimentação ao ebulidor, sendo essa alimentação realizada apenas num só carregamento (carga inicial). Quando essa alimentação entra em ebulição, no instante $t=0$, há a formação de vapor que depois de totalmente condensado é recolhido. Na Figura 2. 3 está representado o esquema de uma destilação batch a operar com um único andar de equilíbrio [4].

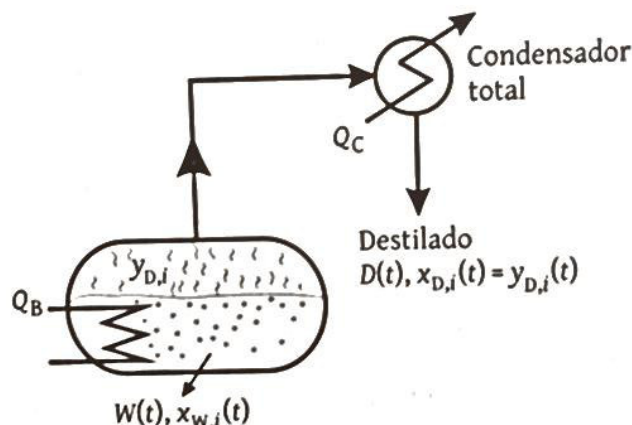


Figura 2. 3 - Destilação batch: operação num único andar [4]

Como já foi referido, este tipo de destilação ocorre em estado não estacionário, pelo que as quantidades e composições das correntes de alimentação inicial, de destilado e de resíduo variam com o tempo. A evolução dessas quantidades e composições pode ser vista e representada na Figura 2. 4 [4].

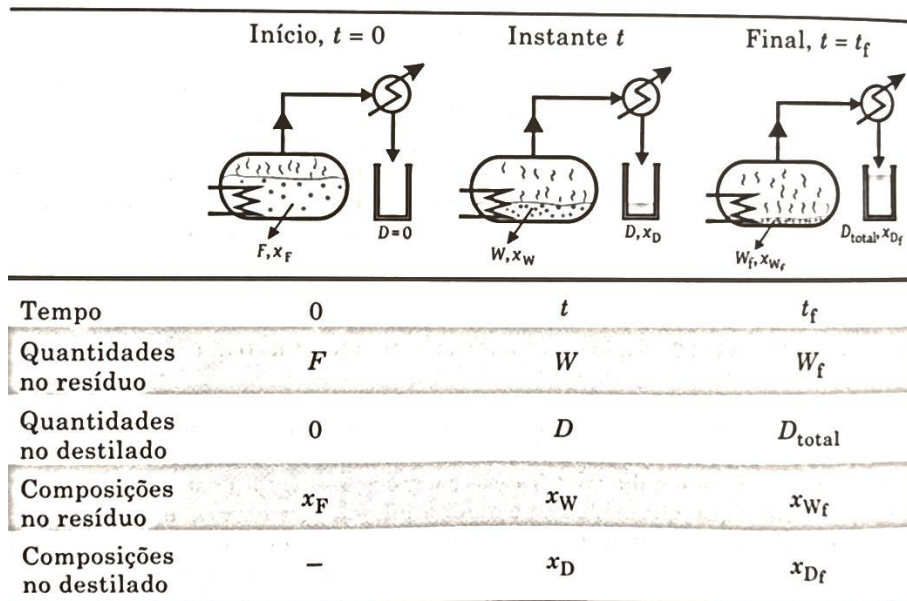


Figura 2. 4 - Evolução da destilação batch num único andar de equilíbrio [4]

De forma a caracterizar as correntes e de conhecer as quantidades e composições das mesmas, balanços de massa, global e a cada componente, e de energia são realizados e expressos pela Equação 2. 26, Equação 2. 27 e Equação 2. 28, respetivamente [4], [10].

$$F = D_{total} + W_{final}$$

Equação 2. 26

$$F x_{i,F} = D_t x_{i,Df} + W_f x_{i,Wf} \quad i = 1, \dots, C$$

Equação 2. 27

Em que F é a alimentação inicial com composição $x_{i,F}$, D_t é a quantidade de destilado obtido com composição média $x_{i,Df}$ e W_f é a quantidade de resíduo no fim da destilação com composição $x_{i,Wf}$.

$$Q_B \approx Q_C \approx D_{total} \Delta H_{vaporização}$$

Equação 2. 28

Pela Equação 2. 28 é possível determinar a quantidade de energia Q_B que é necessário fornecer ao ebulidor, pela aproximação à quantidade de energia que é necessário retirar do condensador. Esta aproximação deve-se ao facto de o termo correspondente ao calor sensível da corrente de alimentação ser desprezável relativamente ao termo da entalpia de vaporização. Além disso, considera ainda desprezáveis as perdas de calor na instalação [4], [10].

Em estado não estacionário, no qual as composições variam com o tempo, o balanço de massa a cada componente, num determinado instante de tempo, é dado pela Equação 2. 29. Essa equação tem em conta que se forem vaporizadas n moles de componente i , saem as n moles na corrente de destilado com a mesma composição de $x_{i,W}$ [4] [10].

$$Wx_{i,w} = (W - dW)(x_{i,w} - dx_{i,w}) + dWy_{i,D}$$

Equação 2. 29

Rearranjando a equação e desprezando o termo da multiplicação das duas diferenciais, a Equação 2. 29 resulta na Equação 2. 30 (equação de Rayleigh), a partir da qual, conhecendo o equilíbrio líquido-vapor, podem ser determinadas as variáveis desconhecidas [4], [10].

$$\int_{W_{i,i}}^{W_{i,f}} \frac{dW}{W} = \int_{x_{w_{i,i}}}^{x_{w_{i,f}}} \frac{dx_{i,w}}{y_{i,D} - x_{i,w}}$$

Equação 2. 30

2.4.2. Destilação descontínua: operação em andares de equilíbrio

A destilação descontínua em andares de equilíbrio consiste na vaporização de uma carga inicial, cujo equilíbrio líquido-vapor se verifica, neste caso, em vários andares de equilíbrio. Esses andares de equilíbrio consistem numa coluna de destilação de pratos ou de enchimento sobre o ebulidor, no qual as correntes líquido e vapor que saem de cada andar se encontram em equilíbrio. A utilização de um determinado número de andares de equilíbrio permite obter o destilado com a composição desejada, pois as fases são retificadas pelos múltiplos contactos entre elas. A condensação do destilado é total, mas, ao contrário do processo de destilação anterior, apresenta um refluxo. Parte do destilado retorna à coluna para promover um enriquecimento da fase vapor no componente mais volátil. Na Figura 2. 5 encontra-se representado um esquema da instalação de uma destilação descontínua em andares de equilíbrio [4].

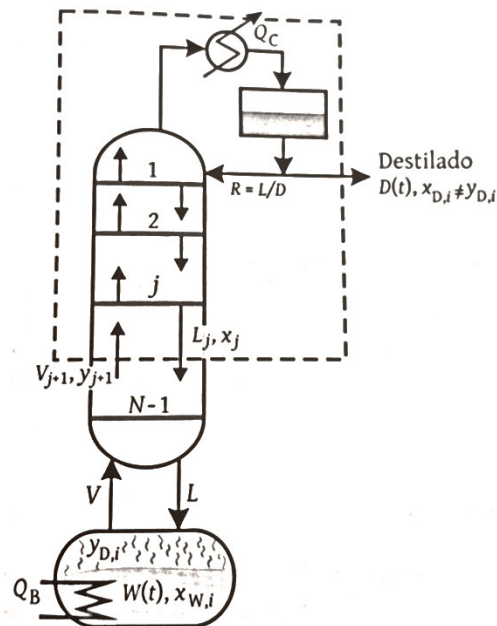


Figura 2. 5 - Destilação descontínua em andares de equilíbrio [4]

Tal como a destilação descontínua num único andar, a destilação descontínua em andares de equilíbrio é descrita analiticamente pelas Equação 2. 26, Equação 2. 27, Equação 2. 28 e Equação 2. 30.

Para evitar a integração analítica da equação de Rayleigh, integra-se esta equação graficamente a partir de dados obtidos através de um diagrama $y-x$.

Realizando um balanço ao volume de controlo da Figura 2. 5, obtém-se a equação da reta operatória para a destilação descontínua em andares de equilíbrio. Esta equação da reta permite conhecer as composições das correntes entre pratos, isto é, num andar j a composição do vapor que chega até esse andar y_{j+1} pode ser determinada conhecendo a composição do líquido que abandona esse mesmo andar x_j . Sendo a razão de refluxo $R=L/D$ e os caudais de líquido e vapor, entre pratos, constantes, a reta de operação é dada pela Equação 2. 31 [4], [11].

$$y_{j+1} = \frac{R}{R+1}x_j + \frac{x_D}{R+1}$$

Equação 2. 31

Como a destilação ocorre em estado não estacionário, as composições e a razão de refluxo variam com o tempo e, por isso, a Equação 2. 31 toma declives e ordenadas na origem diferentes ao longo do tempo de destilação. Normalmente, a destilação descontínua em

múltiplos andares efetua-se de duas formas diferentes: com razão de refluxo constante e composição do destilado variável ou composição do destilado constante e refluxo variável [4].

O tempo de operação de uma destilação descontínua corresponde, aproximadamente, ao tempo necessário para vaporizar totalmente o destilado e pode ser determinado pela Equação 2. 32 [4].

$$t = \frac{D_f}{D}$$

Equação 2. 32

Em que D_f é a quantidade total de destilado e D é o caudal, constante, de destilado.

2.5. Destilação por Andares

A destilação em múltiplos andares de equilíbrio é, como já se referiu, o tipo de destilação com maior eficiência de separação pois apresenta um maior grau de retificação das fases líquida e vapor. Os múltiplos contactos entre fases ao longo dos andares de equilíbrio permitem obter as condições pretendidas de composição do destilado, melhorando assim a eficiência da destilação. Para tal, é necessário que os andares de equilíbrio proporcionem um contacto eficaz entre as fases, de modo a que haja uma eficiente transferência de massa, o qual é conseguido pelo adequado tempo de residência das fases em cada andar de equilíbrio. O tempo de residência deve ser tal para que o equilíbrio seja atingido. Na presença destas condições admite-se que os andares são de equilíbrio, sendo que as fases líquida e vapor, que abandonam um determinado andar, se encontram e equilíbrio. Contudo, raras são as situações industriais de equilíbrio líquido-vapor nos andares de equilíbrio, devido, normalmente, ao tempo insuficiente de contacto entre as fases ou à ineficiente mistura das mesmas. Para contornar a situação de não equilíbrio são, normalmente, utilizados um número de pratos superior àqueles que seriam necessários nas condições de equilíbrio. Esse número de pratos é determinado através do conceito de eficiência de prato (ou de Murphree) que se define com base na separação que se obtém em cada prato e pode ser expressa, para ambas as fases, pela Equação 2. 33 e Equação 2. 34 [4], [11].

$$E_M^L = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n^* - x_{n-1}}$$

Equação 2. 33

$$E_M^V = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

Equação 2. 34

Em que E_M^L , E_M^V é a eficiência de prato para a fase líquida e vapor, respetivamente; x_n , y_n são as frações reais do componente mais volátil, na fase líquida e na fase vapor, no prato n ; x_n^* , y_n^* são as frações do componente mais volátil em equilíbrio com y_n , x_n , respetivamente; x_{n-1} , y_{n+1} são as frações do componente mais volátil, na fase líquida e na fase vapor, no prato imediatamente acima e abaixo do prato n , respetivamente.

A destilação contínua em andares é o tipo de destilação cuja alimentação contínua de uma mistura de um ou mais componentes são separados, maioritariamente, por vaporização do componente mais volátil. O componente mais volátil é recolhido numa corrente de topo (destilado) e o componente menos volátil é recolhido por uma corrente de cauda (resíduo). A destilação pode ocorrer numa coluna de pratos ou de enchimento e apresenta, tal como a destilação descontínua em andares, um refluxo da corrente de topo. Na Figura 2. 6 encontra-se representado um esquema de uma instalação de destilação contínua [4].

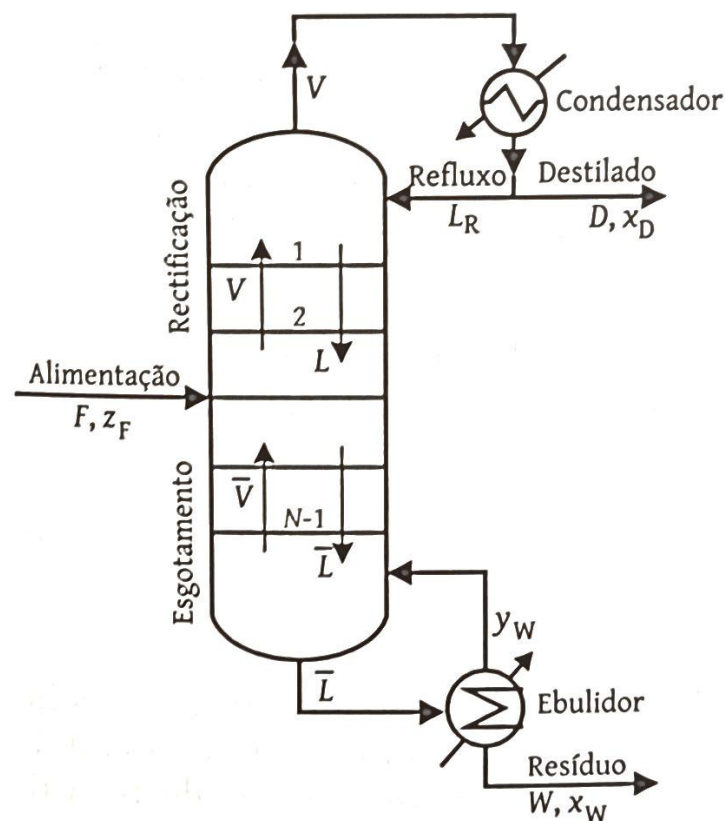


Figura 2. 6 - Destilação contínua [4]

A alimentação, com um caudal F e composição x_F no componente mais volátil, entra na coluna onde ocorre a separação dos componentes que a constituem. Dessa separação obtém-se uma corrente de topo D com composição x_D , rica no componente mais volátil e uma corrente de fundo W com composição x_W , pobre no componente mais volátil. Normalmente este tipo de colunas apresentam um condensador e um ebulidor onde se condensa o destilado obtido e se vaporiza o produto de cauda para voltar a introduzir na coluna, respetivamente. Estes condensadores e ebulidores podem ser totais ou parciais, sendo que os mais utilizados são os totais. Parte do destilado obtido é, depois de condensado, introduzido novamente na coluna para promover um enriquecimento da fase vapor no componente mais volátil, tal como no caso da destilação descontínua em andares de equilíbrio. A coluna apresenta ainda duas secções diferentes, uma zona de enriquecimento do vapor no componente mais volátil – zona de retificação – e uma zona de esgotamento onde se pretende recuperar ainda alguma fração do componente mais volátil [4].

O projeto de uma coluna deste tipo envolve a resolução dos balanços materiais e energéticos e o uso das relações de equilíbrio líquido-vapor. A resolução deste conjunto de equações torna-se complexa na medida em que são necessários softwares adequados para a sua resolução. Contudo, para uma primeira abordagem do projeto, são utilizados métodos gráficos que permitem conhecer algumas variáveis mais relevantes, como o número de andares de equilíbrio. Um método utilizado é o de McCabe-Thiele e consiste na definição de equações de retas operatórias em zonas diferentes da coluna: zona de retificação, zona de esgotamento e zona de alimentação [4].

A reta operatória da zona de retificação tem por base um balanço de massa à zona de retificação da coluna e é definida pela Equação 2. 31, tal como na destilação descontínua em andares de equilíbrio. A reta operatória na zona do esgotamento é definida com base num balanço mássico à zona de esgotamento da coluna e é expressa pela Equação 2. 35 [11].

$$y_{m+1} = \frac{L}{V}x_m - \frac{W}{V}x_W$$

Equação 2. 35

Em que y_{m+1} é a fração do componente mais volátil na fase vapor no andar $m+1$; x_m é a fração do componente mais volátil na fase líquida que provém do andar m (andar imediatamente acima do $m+1$); x_W é a fração do componente mais volátil na corrente de fundo W ; L e V são os caudais molares das correntes líquida e vapor que se admitem constantes ao longo da coluna.

A reta operatória da zona de alimentação pretende representar a interseção das duas retas operatórias já definidas e é obtida realizando um balanço mássico e energético ao andar de alimentação f . A reta operatória da zona de alimentação é representada pela Equação 2.36 [11].

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{z_F}{q-1}$$

Equação 2. 36

Em que q é a razão entre o aumento do caudal molar da corrente líquida e a quantidade da alimentação, no prato n e é definida pela Equação 2. 37.

$$q = \frac{\bar{L} - L}{F}$$

Equação 2. 37

\bar{L} é o caudal da corrente líquida que abandona o prato da alimentação.

3. Atividades desenvolvidas

3.1. Integração global na empresa

A integração na empresa desenvolveu-se tanto a nível social como a nível técnico com o conhecimento do processo de produção do biodiesel.

Para a integração no processo de produção do biodiesel foram trabalhados aspetos como o conhecimento de todo o processo produtivo no terreno e o conhecimento sobre o controlo efetuado aos processos, desde as análises realizadas às matérias-primas para conhecer parâmetros como o índice de acidez, humidade e teor de enxofre, análises efetuadas ao produto final (biodiesel) de forma a controlar os parâmetros legislados como teor de enxofre (máximo de 0,0010%), humidade (máximo de 0,05%), índice de acidez (máximo de 0,5mg/g), o teor em ésteres (mínimo de 96,5%), metanol (máximo de 0,20%), monoglicérideos (entre 0,6% no inverno a 0,7% no verão), diglicérideos (máximo de 0,20%), triglicérideos (máximo de 0,20%), glicerol livre (máximo de 0,02%) e glicerol total (máximo de 0,25%), e ainda variáveis de controlo dos processos como caudais, temperaturas e pressões.

O controlo dos processos da produção de biodiesel é realizado de forma contínua através de uma sala de controlo e de um laboratório de análises, e o controlo das matérias-primas e do biodiesel é efetuado, também de forma contínua, no laboratório. A sala de controlo encontra-se equipada com um sistema de controlo distribuído (DCS) que permite receber os valores de todos os parâmetros dos processos.

3.2. Levantamento das condições de operação da unidade em estudo

A unidade de retificação do metanol recuperado do processo, necessita, como já foi referido, de ser estudada com o objetivo de proceder à sua otimização, no sentido de melhorar as condições e o modo de funcionamento da coluna de retificação. Para se proceder à otimização do equipamento da unidade em estudo, realizou-se um levantamento das condições atuais de operação e do modo de funcionamento do mesmo.

3.2.1. Torre de retificação do metanol: condições e modo de funcionamento

A torre de retificação do metanol é uma coluna de destilação, projetada para retificar metanol utilizado no processo de produção do biodiesel. É constituída por 32 pratos de campânulas, por um ebulidor e por dois condensadores para condensar o produto de topo. Na Figura 3. 1 e na Figura 3. 2 são apresentados o esquema e a fotografia da instalação da torre de retificação do metanol, respetivamente.

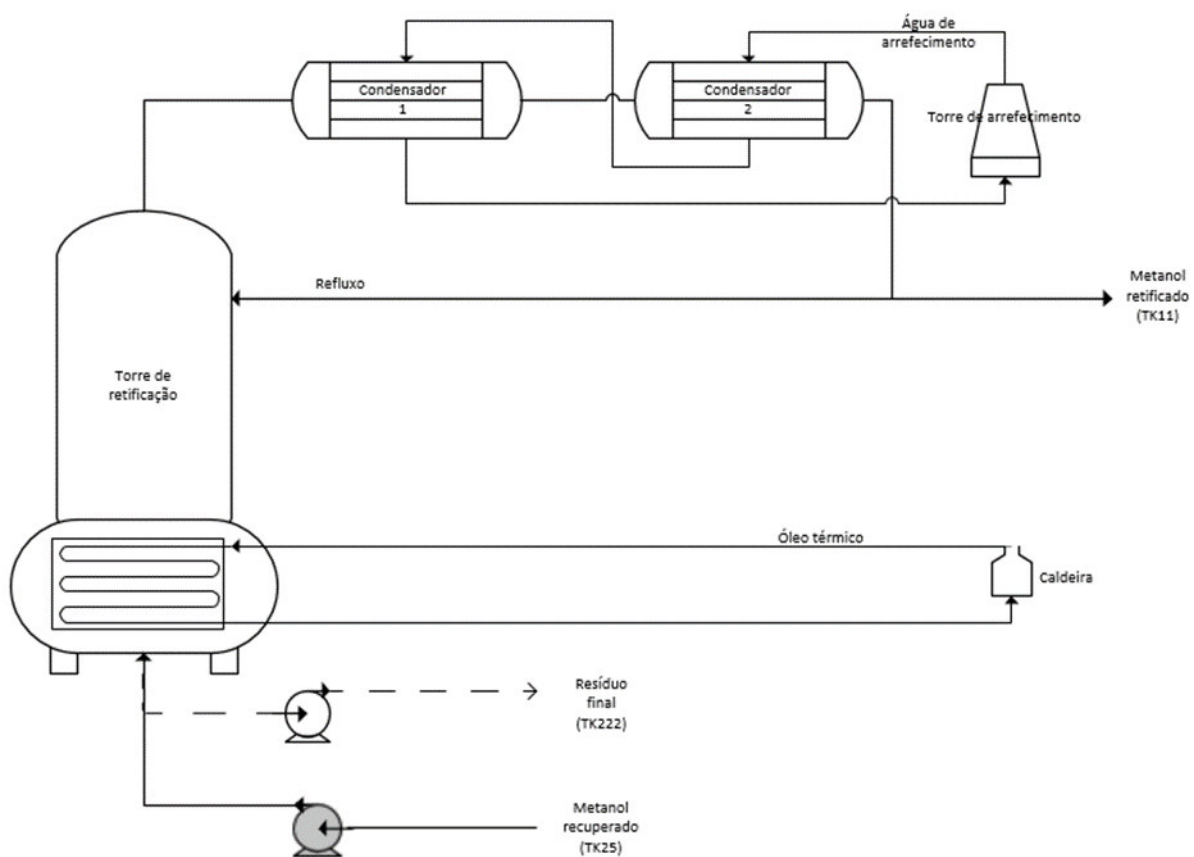


Figura 3. 1 - Esquema da instalação da torre de retificação do metanol



Figura 3. 2 - Fotografia da instalação da torre de retificação do metanol

A alimentação à torre é composta, normalmente, por uma mistura de metanol, água, biodiesel e glicerina, impurezas estas que são arrastadas pelo metanol nas correntes do processo. Apesar de a torre não ter sido projetada para operar da forma como está representada na Figura 3. 1, a alimentação, em contínuo, é introduzida atualmente pelo local onde se retira o resíduo do ebulidor. As duas bombas representadas na Figura 3. 1 pretendem representar, no terreno, uma só bomba e não duas, pois apenas é utilizada uma só bomba para as duas situações, quer para a introdução da alimentação quer para a descarga do resíduo. O destilado é constituído por uma mistura de metanol-água com elevado teor no componente mais volátil. O resíduo é constituído pelos contaminantes referidos, apresentando ainda algum teor de metanol.

A torre de retificação apresenta um modo de funcionamento muito particular pois assemelha-se, em termos do seu funcionamento, a uma destilação descontínua em andares

de equilíbrio, tendo como exceção o modo como a alimentação é introduzida. Como se viu, numa destilação descontínua em andares de equilíbrio, a alimentação à coluna é realizada numa só carga inicial, aspeto este que não é verificado na torre em estudo. Nesta, a alimentação é introduzida continuamente, proveniente de um tanque (TK25), cuja alimentação é variada em termos da composição de todos os componentes que a constituem. A variação desta alimentação é justificada pela proveniência do metanol, lembrando que este provém de unidades do processo de produção do biodiesel e do tratamento das glicerinas, sendo desta forma espectável que esteja contaminado com componentes dos processos.

A alimentação em contínuo tem como objetivo manter o nível no ebulidor em aproximadamente os 1,20m, e é aquecida até à temperatura de ebulição da mistura, por óleo térmico que circula no interior de uma serpentina. Como a alimentação apresenta diferentes teores de metanol, a temperatura de ebulição da mistura também será diferente consoante a mistura existente no reebulidor. Contudo, a temperatura de operação no ebulidor deve garantir a temperatura de ebulição da mistura para que seja possível a separação e recuperação do metanol. Atualmente, como já foi referido, a alimentação à coluna realiza-se pelo local de esgotamento do resíduo e é regulada manualmente por uma válvula. Este modo de operação da alimentação acarreta problemas no funcionamento e eficiência da coluna. Para se vencer a queda de pressão ao longo da torre, desde o ebulidor até aos condensadores, é necessária uma certa taxa de vaporização da alimentação. Essa taxa corresponde, segundo o fabricante, a uma pressão de 66 mbar relativos no reebulidor. A regulação manual do caudal de alimentação provoca muitas perturbações no nível no ebulidor e conseqüentemente na eficiência da torre. Uma variação brusca no caudal de alimentação faz arrefecer a mistura no ebulidor e esse arrefecimento faz diminuir a taxa de vaporização e conseqüentemente a pressão necessária no ebulidor. Para corrigir esta perturbação é acionada a válvula do óleo térmico com o objetivo de fornecer mais energia à mistura para que esta retorne à taxa de vaporização pretendida. Tendo em conta este modo de operação, com a inexistência do controlo de nível no ebulidor, obtém-se um elevado consumo energético na torre.

Tal como na destilação descontínua em andares de equilíbrio, a torre em estudo não apresenta produto de cauda contínuo. Com a contínuo vaporização, o teor em metanol na mistura diminui, resultando numa acumulação de resíduo no ebulidor. Tendo em conta o fenómeno de equilíbrio líquido-vapor, a temperatura de ebulição da mistura tende a aumentar à medida que o teor de metanol na mesma diminui. Este aumento de temperatura que corresponde ao empobrecimento do resíduo em metanol implica um aumento da temperatura ao longo da torre. Este acontecimento prejudica a qualidade do metanol retificado, pois

temperaturas altas no topo da coluna significa que a qualidade do metanol não está garantida, evidência de que outras frações da alimentação estão simultaneamente a ser recuperadas. Para contornar esta situação, aumenta-se a razão de refluxo da corrente de destilado de forma a promover um enriquecimento da fase vapor em metanol e, conseqüentemente, a temperatura é diminuída.

O aumento da razão de refluxo é viável até um certo limite pois não é vantajoso operar com um caudal horário baixo de destilado. Assim, está definido que quando se atinge uma temperatura no ebulidor entre os 83-84°C (por questões de segurança na bomba de esgotamento, além das elevadas temperaturas no topo), se proceda ao esgotamento da torre. Nesta etapa não se introduz mais alimentação ao ebulidor e recupera-se o metanol lá existente. Atingidas elevadas temperaturas e elevadas razões de refluxo, o resíduo é descarregado e enviado para um tanque de armazenamento (TK222).

3.2.2. Levantamento de dados da torre

O estudo da otimização da torre requer o conhecimento de várias variáveis do seu funcionamento, como caudal e composição da alimentação, composição/qualidade do metanol retificado, composição do resíduo final, temperaturas e pressão de operação. Uma outra variável importante do processo em estudo é a variação do nível no ebulidor. Para conhecer a variação do caudal de óleo térmico, que está relacionado com a taxa de vaporização da mistura (pressão no ebulidor), e do refluxo, torna-se importante analisar também a abertura das válvulas que regulam o caudal do óleo térmico e o caudal de destilado.

Com vista ao conhecimento/análise das variáveis referidas, procedeu-se ao acompanhamento do funcionamento de um batch com o objetivo de realizar um levantamento de todas as temperaturas da torre, pressão de operação, variação de nível e variação da abertura das válvulas do óleo térmico e do destilado. Para conhecer a composição das correntes de alimentação, destilado e resíduo final, foram recolhidas amostras de três em três horas à alimentação e ao destilado. A amostra do resíduo foi recolhida no fim do batch. A recolha dos valores das restantes variáveis em estudo foi realizada em intervalos de tempo, desde o início da alimentação até ao esgotamento da torre. No capítulo 4, serão apresentados os resultados do levantamento efetuado.

3.3. Ferramenta utilizada para a simulação e otimização da torre de retificação – ASPEN PLUS

A modelação e otimização do processo de destilação em estudo, após serem recolhidos todos os dados que representam o comportamento atual da torre de retificação, será realizada pelo simulador Aspen Plus, obtido pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

O simulador Aspen Plus apresenta uma elevada versatilidade no que diz respeito à sua utilização, pois permite realizar vários estudos a processos que já se encontram implementados ou que ainda se encontram em fase de estudo. A simulação de processos através deste simulador permite prever, antecipadamente, o comportamento de um determinado processo de engenharia, conhecer balanços de massa e energia, equilíbrio de fases e cinéticas de reação. Este simulador possui uma base de dados termodinâmicos confiáveis e modelos de equipamentos rigorosos permitindo, assim, conferir uma elevada credibilidade nos seus resultados. Tarefas adicionais, como realizar análises de sensibilidade, gerar resultados em gráficos e tabelas e estimar propriedades físicas, são conseguidas através deste simulador. Além da simulação de processos, este simulador permite melhorar e aumentar a lucratividade dos mesmos por processos de otimização, sendo possível alterar/modificar as condições de forma a executar novas alternativas e obter melhores resultados.

3.4. Aproveitamento do esgotamento da torre para recuperar o metanol residual através de uma evaporação

Além do levantamento efetuado das condições de operação da torre de retificação, com o intuito de se proceder à simulação do seu modo de funcionamento, efetuaram-se estudos para o aproveitamento do metanol residual através de uma etapa de evaporação.

Atualmente, o resíduo da torre, resultante da destilação do metanol proveniente das correntes do processo de produção de biodiesel e do tratamento da glicerina bruta, é enviado para o tanque TK222. Aqui é feito um corte ao resíduo, através da adição de ácido, com o objetivo de promover a separação do mesmo em duas fases distintas. O resíduo é apresentado numa emulsão constituída por água, metanol, sabões, ésteres e glicerina, que com a adição de ácido os sabões presentes são convertidos em ácidos gordos livres, promovendo desta forma a formação de duas fases, uma fase densa constituída

essencialmente por água, metanol e resíduos de glicerina, ácidos gordos e ésteres e uma fase leve constituída por ácidos gordos, ésteres e resíduos de glicerina. A fase leve é reaproveitada e utilizada no processo de esterificação ácida. A fase densa que é formada, é recolhida por uma empresa de recolha de resíduos industriais (RRI) para posteriormente ser tratada. A recolha e tratamento desta fase do resíduo, além de um custo associado de 70,00 €/t de resíduo, apresenta problemas ambientais no tratamento de águas devido à presença de metanol. Além destes inconvenientes, o metanol presente neste resíduo é descartado e como é necessário para o processo implica uma compra periódica de metanol novo, no valor de 427,00 €/t.

Com o objetivo de eliminar estes inconvenientes e de aproveitar o metanol, em maior quantidade possível, do esgotamento da torre, de forma a diminuir a quantidade de compra do mesmo e minimizar os custos associados ao tratamento dos resíduos, pensou-se em implementar uma unidade adicional de recuperação do metanol. O objetivo final passará pela implementação, além da torre de retificação, de um sistema de destilação flash. Para avaliar a eficiência deste possível sistema, procedeu-se à realização de um teste na unidade de evaporação do metanol, presente na etapa do tratamento da glicerina bruta. Esta otimização será discutida no capítulo 4.2.

4. Resultados e análise de resultados

O estudo da operação de separação – destilação – e do equipamento usado na recuperação do metanol utilizado no processo de produção do biodiesel, teve como objetivo a simulação e uma otimização das condições e do modo de operação, por meio de um simulador. A realização deste estudo requereu o conhecimento das condições de operação, bem como o conhecimento da caracterização das correntes envolvidas no processo de destilação. Nesse sentido, como já se referiu, realizou-se um levantamento dos dados disponíveis.

4.1. Tratamento e análise das condições de operação da unidade em estudo

O levantamento dos dados necessários para se compreender o funcionamento da torre de destilação em estudo, realizou-se a dois níveis. No que diz respeito aos dados das temperaturas ao longo da torre, da pressão de funcionamento da mesma e ainda das variações verificadas no nível do líquido no ebulidor e na abertura das válvulas de regulação do caudal de óleo térmico e de destilado, estes foram recolhidos, de hora em hora, desde o início da operação da torre até ao seu esgotamento, através do registo do sistema de controlo da torre (DSC). Relativamente aos dados da caracterização das correntes envolvidas na operação, foram recolhidas e analisadas amostras, em intervalos de tempo definidos, da alimentação à torre, do destilado obtido e ainda analisada uma amostra do resíduo final.

A análise das correntes envolvidas no equipamento de destilação, acima referidas, consistiu na determinação dos teores em metanol, de água e ainda de resíduo final (seco). A corrente de alimentação, proveniente do tanque TK25, é uma corrente constituída por metanol recuperado do processo de produção do biodiesel juntamente com contaminantes como água, biodiesel e alguma glicerina. A corrente de destilado é uma corrente com elevados teores de metanol e a pureza pretendida é superior a 99,5%. O resíduo final resultante da destilação é constituído pelos contaminantes presentes na alimentação, com baixo teor em metanol. Para determinar a composição das correntes de alimentação e de resíduo, realizaram-se ensaios de destilação em batch à escala laboratorial das amostras recolhidas. A instalação utilizada para determinar a composição das amostras encontra-se na Figura 4. 1.



Figura 4. 1 - Fotografia da instalação utilizada para caracterizar as amostras

O levantamento efetuado dos dados que caracterizam o comportamento da torre de destilação foi realizado em dois lotes de funcionamento, o primeiro que decorreu do dia 15 de março, pelas 12h33m, até ao dia 17 de março, pelas 16h20, e o segundo que decorreu do dia 10 de abril, pelas 17h10m, até ao dia 12 de abril, pelas 08h30.

Com a recolha das amostras verificou-se, através do aspeto das mesmas, que a alimentação à torre apresenta uma certa variação na sua composição ao longo do batch. Da Figura 4. 2 à Figura 4. 18 são apresentados os aspetos das amostras da alimentação ao longo do tempo de operação, para o primeiro lote.



Figura 4. 2 - Aspeto da alimentação no início do batch, no dia 15 de março de 2017

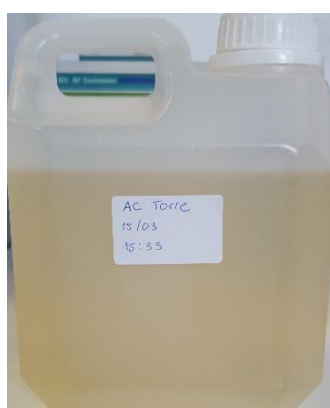


Figura 4. 3 - Aspeto da alimentação 3 horas após o início do batch, no dia 15 de março de 2017



Figura 4. 4 - Aspeto da alimentação 6 horas após o início do batch, no dia 15 de março de 2017



Figura 4. 5 - Aspeto da alimentação 9 horas após o início do batch, no dia 15 de março de 2017

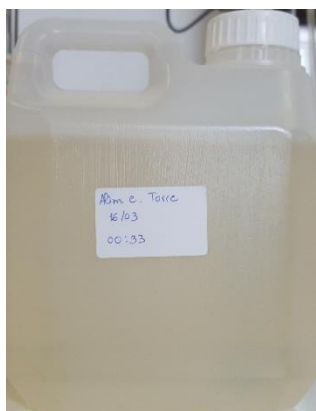


Figura 4. 6 - Aspeto da alimentação 12 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017



Figura 4. 7 - Aspeto da alimentação 15 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017



Figura 4. 8 - Aspeto da alimentação 18 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017



Figura 4. 9 - Aspeto da alimentação 21 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017



Figura 4. 10 - Aspeto da alimentação 24 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017



Figura 4. 11 - Aspecto da alimentação 27 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017



Figura 4. 12 - Aspecto da alimentação 30 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017



Figura 4. 13 - Aspecto da alimentação 33 horas após o início do batch, no dia 16 de março de 2017



Figura 4. 14 - Aspecto da alimentação 36 horas após o início do batch, no dia 17 de março de 2017



Figura 4. 15 - Aspecto da alimentação 39 horas após o início do batch, no dia 17 de março de 2017



Figura 4. 16 - Aspecto da alimentação 42 horas após o início do batch, no dia 17 de março de 2017



Figura 4. 17 - Aspeto da alimentação 45 horas após o início do batch, no dia 17 de março de 2017



Figura 4. 18 - Aspeto da alimentação 48 horas após o início do batch, no dia 17 de março de 2017

Pela análise do aspeto das amostras, em termos de tonalidade, verifica-se uma variação das mesmas ao longo do tempo de funcionamento da torre. Esta variação de tonalidade está relacionada com a quantidade de biodiesel e de alguma glicerina presente nas amostras, sendo que as amostras com uma tonalidade mais acentuada (escura) apresentam teores mais elevados destes componentes. Este facto pôde ser confirmado com a determinação da composição de cada amostra, através dos ensaios realizados na destilação batch à escala laboratorial. A composição em metanol, em água e em orgânicos na alimentação à torre varia entre 83 e 90%, 1 e 6% e 1 e 7%, respetivamente, cujos resultados podem também ser consultados no anexo A.2.

Para realizar os ensaios à escala laboratorial procedeu-se à destilação de uma toma de 100mL de cada uma das amostras, de 1L ou de 500mL, recolhidas da torre. No fim de cada destilação foram recolhidos os destilados resultantes para serem analisados. A análise dos destilados consistiu na determinação do teor em metanol presente nos mesmos, através da determinação da massa volúmica e comparação desta com dados existentes na literatura para misturas de metanol-água [10]. Aqui é apresentada a relação do teor em metanol com a massa volúmica da mistura, para diferentes temperaturas. Uma vez que os destilados se encontram aproximadamente a 20°C, realizou-se um ajuste dos valores disponíveis para essa temperatura. O ajuste encontra-se no anexo A.1 com a respetiva equação que permite determinar o teor em metanol em função da massa volúmica. Da mesma forma, foi também determinado o teor em metanol das amostras recolhidas na corrente de destilado da torre, uma vez que esta corrente é uma mistura de metanol-água.

Para determinar o teor em metanol nas amostras da corrente de alimentação, considerou-se que todo o metanol recuperado nos ensaios laboratoriais é igual ao metanol presente nas tomas usadas para o ensaio. A composição em metanol nessas tomas correspondem assim à composição do mesmo nas amostras da alimentação à torre. Assim, o teor em metanol foi determinado pela Equação 4. 1.

$$m_{amostra\ para\ destilação} \%_{metanol\ na\ amostra} = m_{destilado\ total} \%_{metanol\ no\ destilado}$$

Equação 4. 1

Conhecendo a massa da toma e do destilado obtido e ainda a composição do metanol no destilado, determina-se a composição em metanol na amostra da alimentação à torre. A composição em água foi determinada pela Equação 4. 2, tendo em conta que se realizaram os ensaios até uma temperatura suficientemente elevada, de forma a que se possa considerar que toda a água recolhida juntamente com o metanol corresponde à água presente na toma.

$$m_{amostra\ para\ destilação} \%_{água\ na\ amostra} = m_{destilado\ total} (1 - \%_{metanol\ no\ destilado})$$

Equação 4. 2

Tendo em conta as considerações que foram feitas, a composição do resíduo na toma pode ser determinada pela Equação 4. 3, conhecendo a massa do resíduo no fim da destilação.

$$\%_{resíduo\ na\ amostra} = \frac{m_{resíduo\ obtido}}{m_{amostra}} \times 100$$

Equação 4. 3

Para além das amostras da alimentação e do destilado da torre, foi também recolhida uma amostra do resíduo final da torre com o intuito de avaliar o teor em metanol presente na mesma. Este procedimento foi realizado para os lotes referidos. No primeiro lote, verificou-se uma separação imediata da amostra em duas fases. Para determinar o teor em metanol em ambas as fases foi necessário decantar a amostra e separar as fases. Da Figura 4. 19 à Figura 4. 21 pode-se visualizar as duas fases formadas na decantação da amostra do resíduo final do 1º lote.



Figura 4. 19 - Decantação da amostra do resíduo final do 1º lote



Figura 4. 20 - Fase densa resultante da decantação



Figura 4. 21 - Fase leve resultante da decantação

Relativamente ao segundo lote, não se verificou a formação imediata de duas fases, tendo-se obtido apenas uma só fase, como mostra a Figura 4. 22.

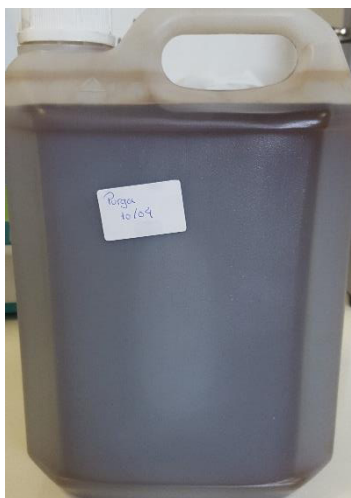


Figura 4. 22 - Aspeto do resíduo final do 2º lote

De forma a quantificar as fases leve e pesada, procedeu-se ao “corte” da amostra do resíduo final obtido, antes de determinar o teor em metanol, de água e de resíduo. Este procedimento consiste na adição de ácido, por exemplo o MSA, de forma a converter sabões, que se encontram na amostra, em ácidos gordos livres e separar estes da fase que contém água e metanol. Resultam duas fases, uma fase densa constituída essencialmente por água, metanol e resíduos de glicerina, ácidos gordos e ésteres e uma fase leve constituída por ácidos gordos, ésteres e resíduos de glicerina. Optou-se por realizar o “corte” ao resíduo final da torre, recolhido em tanques intermédios (IBCs), e recolher uma amostra deste para análise,

com o objetivo de realizar, posteriormente, um ensaio para recuperar metanol ainda existente no resíduo, através de uma evaporação. Este ensaio será discutido no subcapítulo 4.3. A determinação da composição do resíduo final foi então efetuada a partir das fases resultantes do corte realizado ao resíduo da torre que se encontrava num IBC. Da Figura 4. 23 à Figura 4. 26 são representadas as fases formadas após o corte ao resíduo.



Figura 4. 23 - Formação das fases aquando a adição do ácido



Figura 4. 24 - Resultado final do corte (distinção das fases)



Figura 4. 25 - Fase densa resultante da decantação após o corte

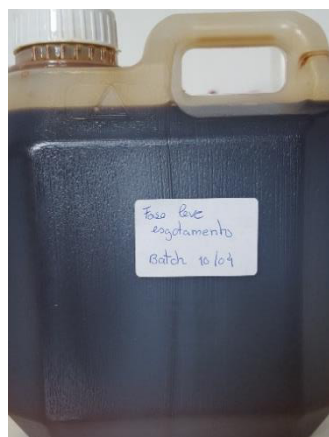


Figura 4. 26 - Fase leve resultante da decantação após o corte

A composição das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final da torre, encontra-se nas tabelas A.1 e A.2, do anexo A.2, para o primeiro e segundo lote de funcionamento, respetivamente. O exemplo de cálculo referente à determinação da composição das amostras pode ser consultado no anexo B.1.

Como se pode observar, nas tabelas A.1 e A.2, a soma das composições dos componentes nas correntes de alimentação e do resíduo final, não corresponde a 100%. Apesar de terem sido tomadas todas as precauções de forma a evitar perdas dos componentes durante os ensaios, verifica-se, inevitavelmente, que acontecem, quer para o meio ambiente, quer nos próprios equipamentos como, por exemplo, no condensador. De forma a contornar esta situação, optou-se por considerar que as perdas teriam a mesma composição e que a massa do destilado obtido seria igual à diferença entre a massa da alimentação e a massa do resíduo, segundo a Equação 4. 4 e a Equação 4. 5.

$$m_{\text{amostra para destilação}} \%_{\text{metanol na amostra}} = (m_{\text{amostra para destilação}} - m_{\text{resíduo}}) \%_{\text{metanol no destilado}}$$

Equação 4. 4

$$m_{\text{amostra para destilação}} \%_{\text{água na amostra}} = (m_{\text{amostra para destilação}} - m_{\text{resíduo}})(1 - \%_{\text{metanol no destilado}})$$

Equação 4. 5

Relativamente à composição em orgânicos de elevado ponto de ebulição, como ésteres, ácidos gordos livres, glicerina ou sabões, continuam a ser determinados pela Equação 4. 3. No anexo B.1 encontra-se o exemplo de cálculo referente à determinação das novas frações de metanol e da água. No anexo A.2.1 são apresentadas as novas composições das correntes de alimentação, do destilado e do resíduo final da torre, para ambos os lotes.

Para simplificar, na Figura 4. 27 e Figura 4. 28 estão representados os gráficos da história da composição em metanol nas amostras da alimentação e do destilado da torre para o primeiro e segundo lote, respetivamente.

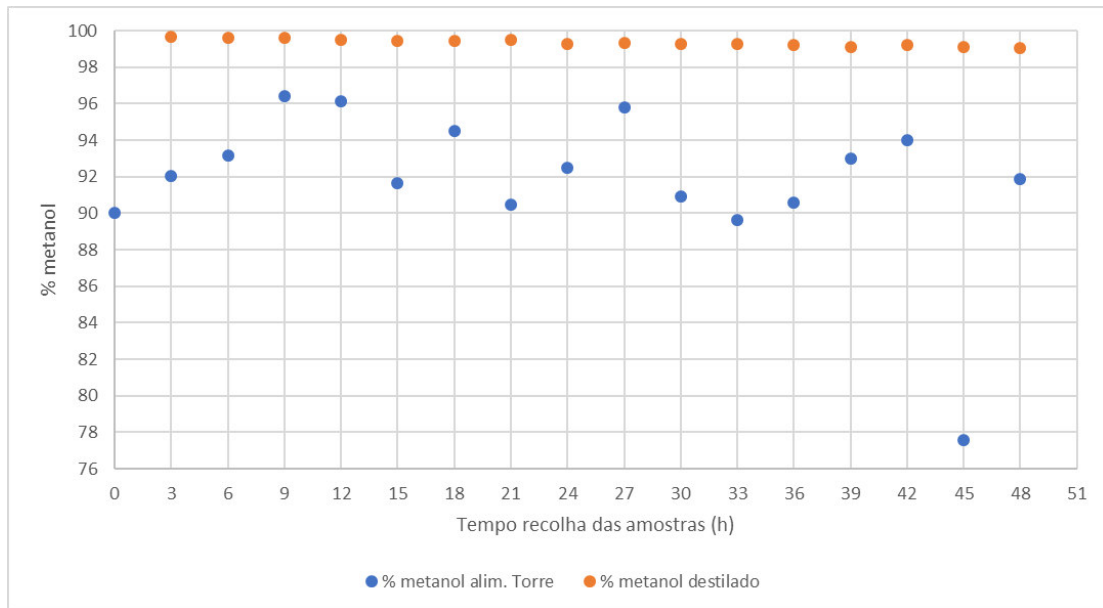


Figura 4. 27 - Gráfico da variação da composição em metanol nas amostras de alimentação e do destilado da torre, para o lote 15 de março de 2017

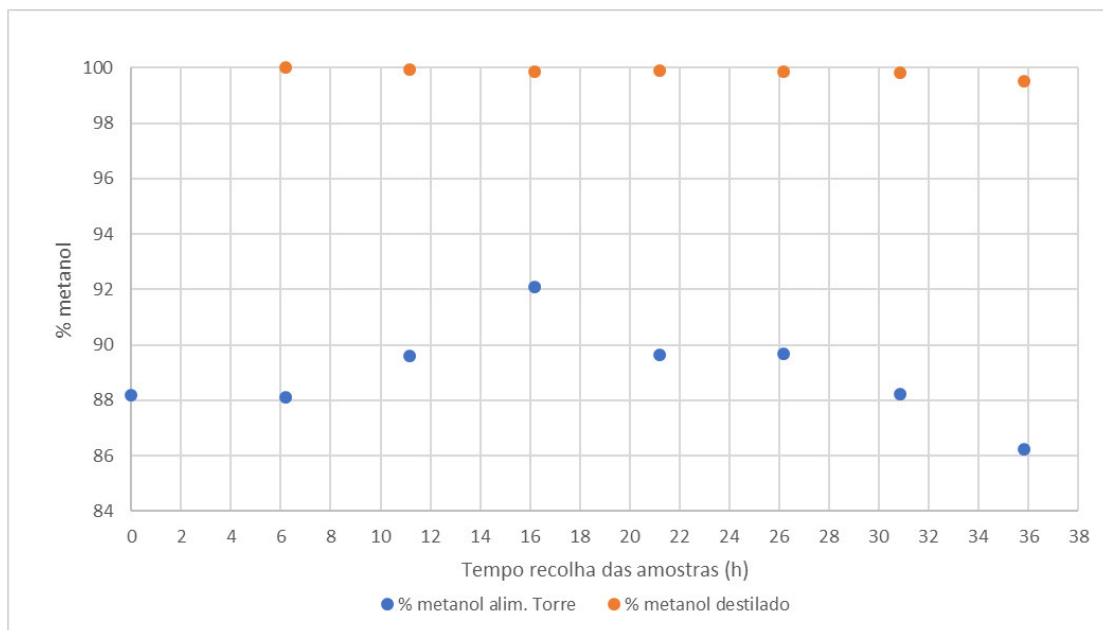


Figura 4. 28 - Gráfico da variação da composição em metanol nas amostras de alimentação e do destilado da torre, para o lote 10 de abril de 2017

Pela análise dos gráficos da Figura 4. 27 e Figura 4. 28 constata-se que a alimentação à torre é variável na sua composição, quer no componente mais volátil – metanol – quer nos restantes constituintes – água, orgânicos de elevado ponto de ebulição. No primeiro lote, a alimentação apresentou uma gama, em termos da composição em metanol, maior do que a alimentação referente ao segundo lote, sendo a composição em metanol variável entre os 89

e 97% para o primeiro lote e entre os 86 e 92% para o segundo lote. Verifica-se ainda que a variação da composição em metanol na alimentação, durante o funcionamento da torre, foi mais significativa para o primeiro lote. Apesar da maior variação da composição, o primeiro lote apresenta melhor qualidade da alimentação, ou seja, apresenta, em valor médio, um teor mais elevado em metanol do que o segundo lote – ver anexo A.2.1. Este facto foi previamente previsto na recolha das amostras da alimentação e na duração do funcionamento dos lotes: as amostras do segundo lote encontravam-se com uma tonalidade mais escura (evidência de maior contaminação), e o tempo de funcionamento do segundo lote foi menor, devido à menor qualidade da alimentação. A melhor qualidade do destilado verificou-se para o segundo lote, com teores em metanol mais elevados (>99,5%). É de ter em conta, como já foi referido, que existem erros na determinação destas composições, no que diz respeito a perdas de metanol na destilação à escala laboratorial, erros de medição e dos próprios instrumentos de medição, assim como perdas de metanol por evaporação à temperatura ambiente, durante o manuseio das amostras.

Relativamente ao levantamento das condições de operação da torre, como temperaturas em diferentes pontos da torre, nível no ebulidor, pressão de operação e abertura das válvulas do destilado e do óleo térmico, encontram-se, nas tabelas A.6 e A.7 do anexo A.3 os valores das variáveis referidas. Da Figura 4. 29 à Figura 4. 32 e da Figura 4. 33 à Figura 4. 36, são representados os gráficos que relacionam essas variáveis com a duração do primeiro e segundo lote de funcionamento, respetivamente.

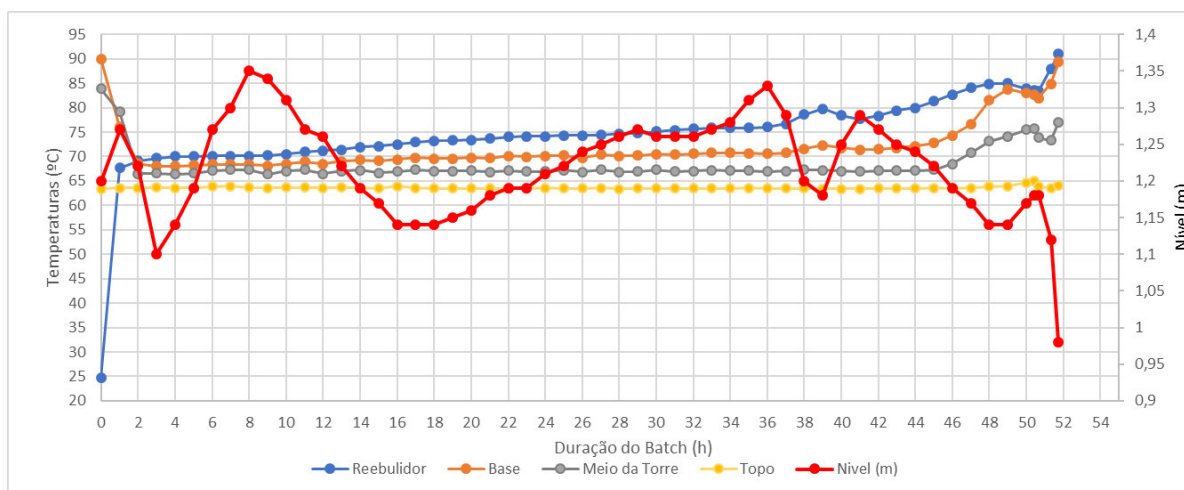


Figura 4. 29 – Gráfico que evidencia as temperaturas e o nível do reebulidor ao longo do primeiro lote

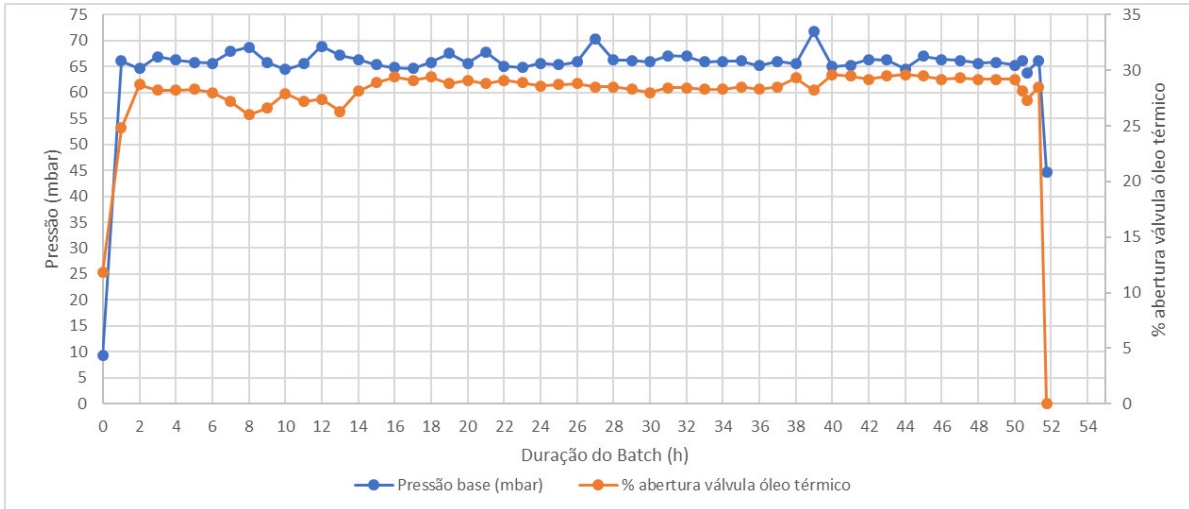


Figura 4. 30 - Gráfico que evidencia a relação da pressão de funcionamento com a % abertura da válvula do óleo térmico ao longo do primeiro lote

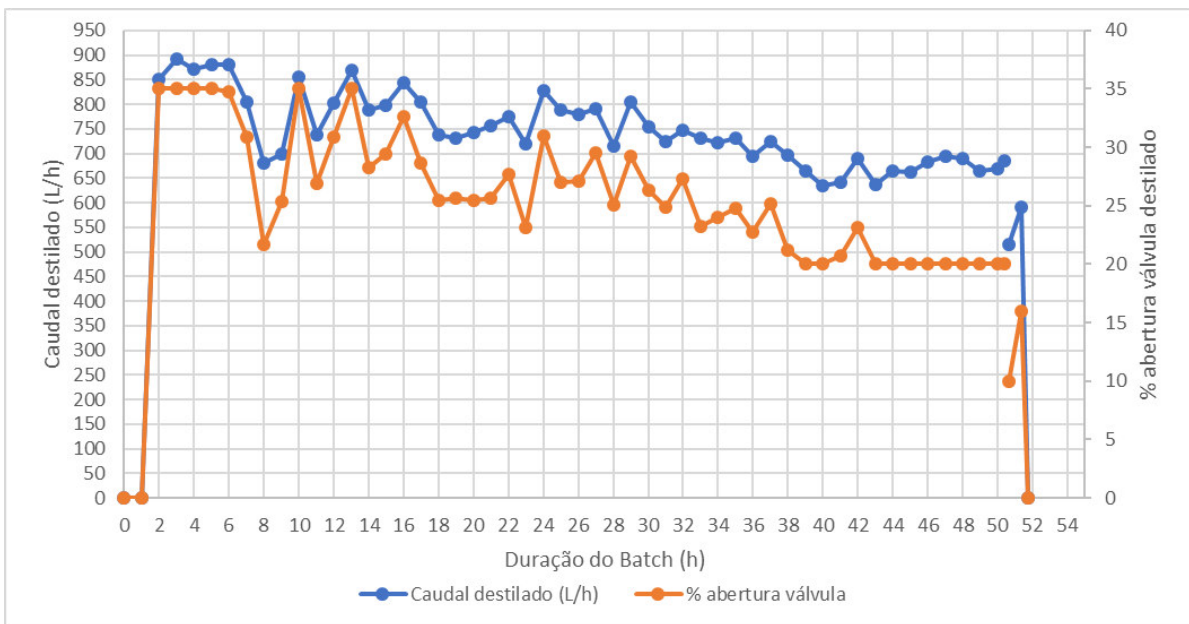


Figura 4. 31 - Gráfico que evidencia a relação do caudal de destilado com a % abertura da válvula do destilado ao longo do primeiro lote

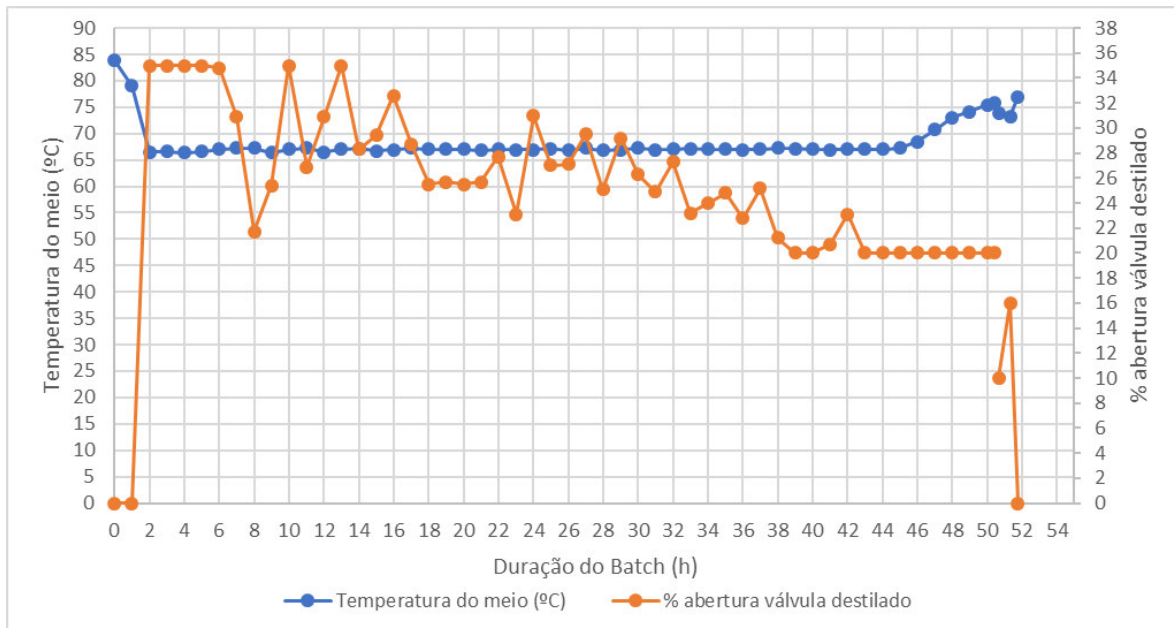


Figura 4. 32 - Gráfico que evidencia a relação da temperatura do meio da torre com a % abertura da válvula do destilado ao longo do primeiro lote

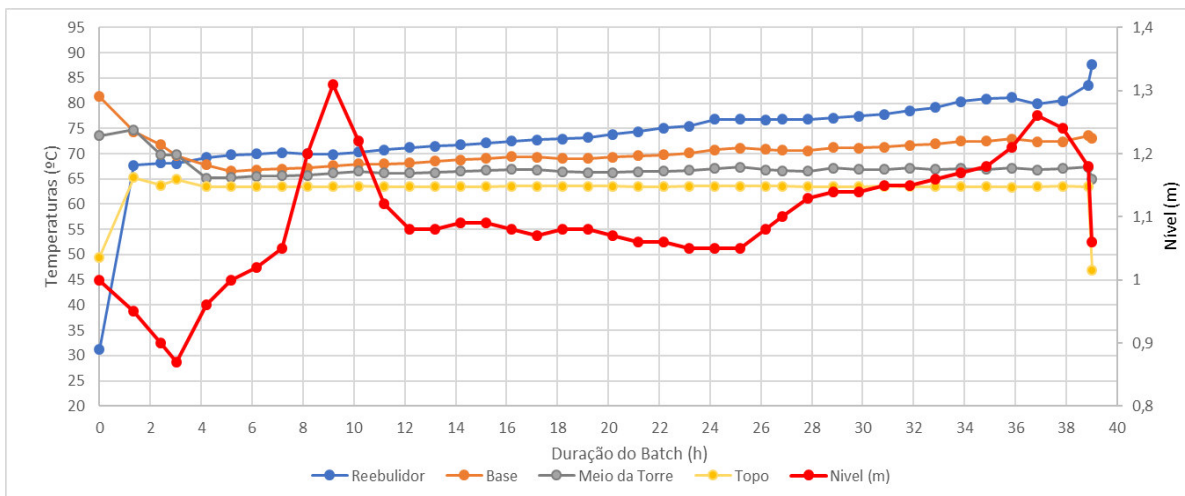


Figura 4. 33 - Gráfico que evidencia as temperaturas e o nível do reebulador ao longo do segundo lote

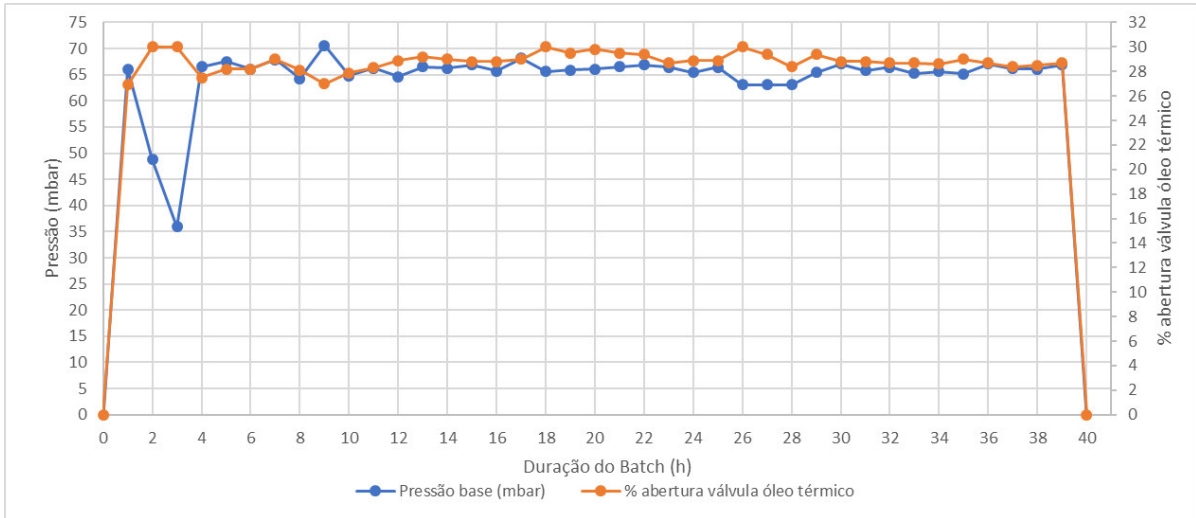


Figura 4. 34 - Gráfico que evidencia a relação da pressão de funcionamento com a % abertura da válvula do óleo térmico ao longo do segundo lote

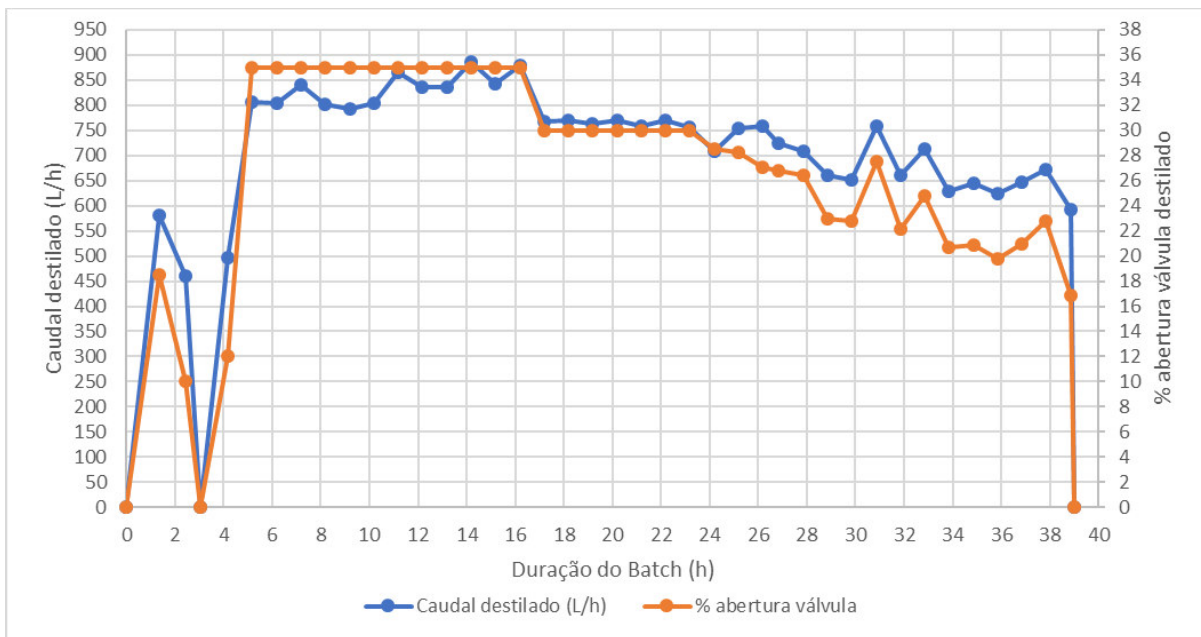


Figura 4. 35 - Gráfico que evidencia a relação do caudal de destilado com a % abertura da válvula do destilado ao longo do segundo lote

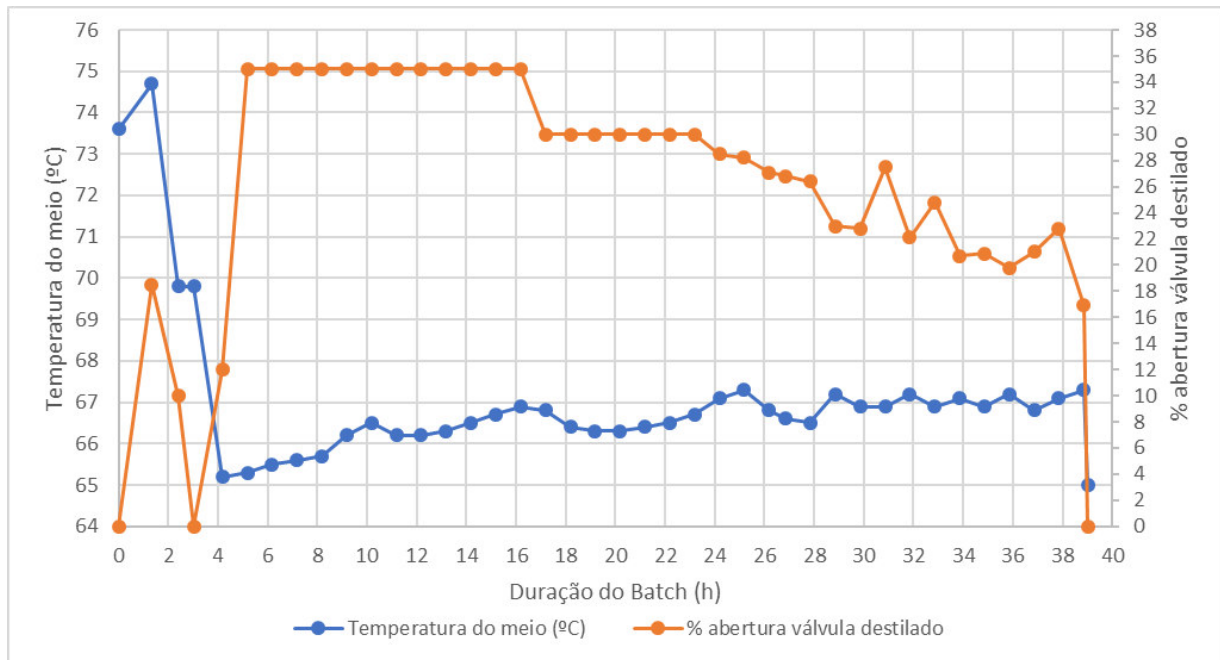


Figura 4. 36 - Gráfico que evidencia a relação da temperatura do meio da torre com a % abertura da válvula do destilado ao longo do segundo lote

4.1.1. Análise do conteúdo mássico e energético da torre de retificação

A torre de retificação do metanol necessita, como em todos os processos de destilação, de uma fonte de calor para que se dê a separação, por diferença de volatilidades, do metanol dos restantes componentes que constituem a alimentação. Como já foi referido, a fonte de calor utilizada na torre em estudo é um óleo térmico proveniente de uma caldeira a biomassa. A utilização desta fonte de calor acarreta um gasto energético ao processo que corresponde à energia que é necessário fornecer ao sistema para que seja possível a máxima recuperação do metanol. A energia fornecida pelo óleo térmico pode ser estimada pela Equação 4. 6 [4].

$E_{fornecida\ pelo\ óleo\ térmico}$

$$= m_{alimentação} c_{p_{alimentação}} (T_{ebulição\ mistura} - T_{entrada}) + m_{destilado} \Delta H_{vaporização\ médio} + perdas$$

Equação 4. 6

Em que m é a massa e T a temperatura de cada corrente descrita, ΔH é a variação da entalpia específica, da corrente de destilado, entre o estado vapor e o estado líquido saturados.

Outra forma de determinar a energia fornecida pelo óleo térmico é através da Equação 4. 7, sendo as temperaturas de entrada e de saída do óleo temperaturas médias e o calor específico visto à temperatura média do intervalo de temperaturas correspondente.

$$E_{\text{fornecida pelo óleo térmico}} = m_{\text{óleo térmico}} c p_{\text{óleo térmico}} (T_{\text{entrada}} - T_{\text{saída}})$$

Equação 4. 7

Além da fonte de calor, é necessário também uma fonte de frio para recuperar o metanol no estado líquido. O fluido utilizado para condensar o metanol recuperado no topo da coluna é água refrigerada. A energia recebida pela água de refrigeração corresponde à energia cedida pelo destilado no topo da coluna e pode ser determinada pela Equação 4. 8, sendo as temperaturas de entrada e de saída da água temperaturas médias e o calor específico visto à temperatura média do intervalo de temperaturas correspondente.

$$E_{\text{recebida pela água}} = m_{\text{água}} c p_{\text{água}} (T_{\text{saída}} - T_{\text{entrada}})$$

Equação 4. 8

A energia fornecida pelo óleo térmico e a energia recebida pela água de refrigeração poderiam ser determinadas pela Equação 4. 7 e Equação 4. 8, respetivamente, se fossem conhecidos os dados necessários, como massas (ou caudais no caso de potências energéticas) dos fluídos e temperaturas de entrada e de saída dos mesmos. Uma vez que estes não são passíveis de ser medidos com as condições existentes, determinou-se a energia fornecida pelo óleo térmico recorrendo a um balanço energético à torre de retificação, considerando o volume de controlo da Figura 4. 37.

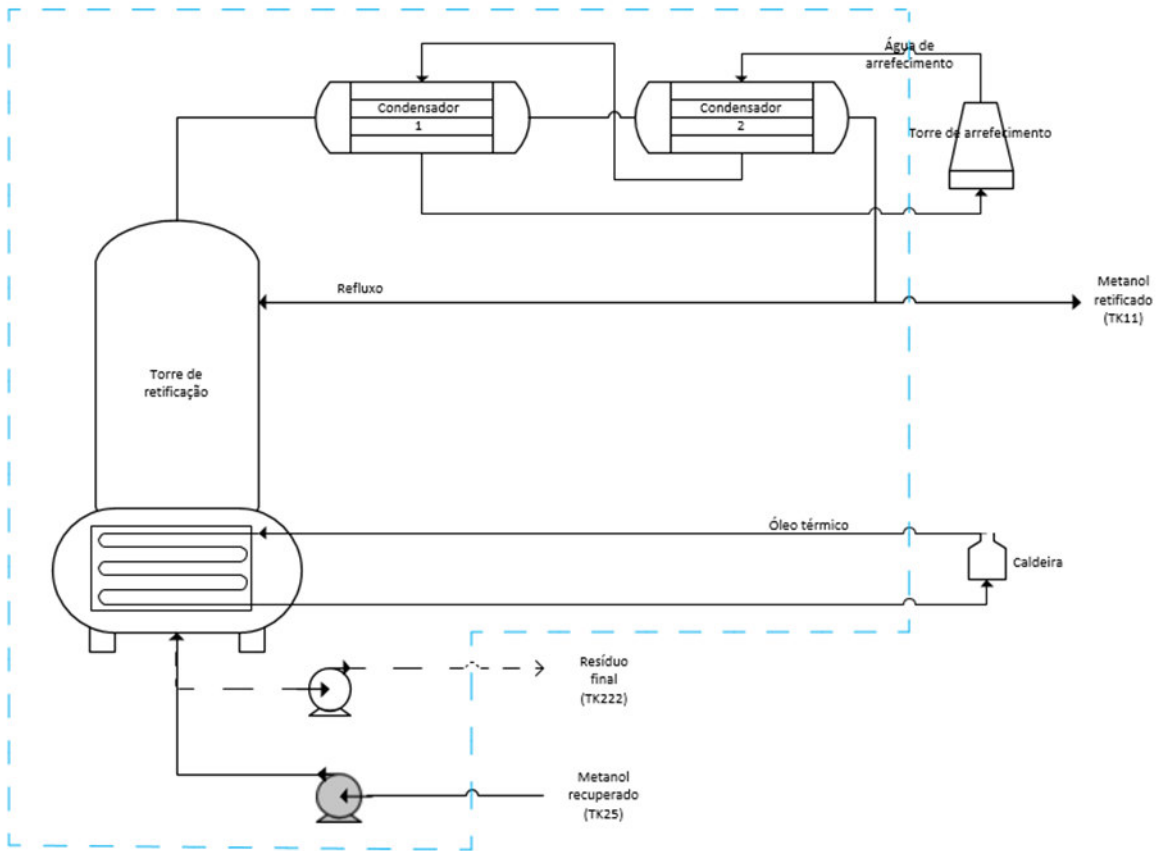


Figura 4. 37 – Representação do volume de controlo da torre considerado no balanço de energia

O balanço integral de energia ao volume de controlo representado é dado pela Equação 4. 9, considerando que não existem perdas para o ambiente e que são desprezáveis os termos da variação da energia cinética, da energia potencial e do trabalho ao veio realizado pela bomba.

$$\begin{aligned} \Delta H = 0 & \Leftrightarrow H_{\text{alimentação entrada}} + H_{\text{óleo térmico entrada}} + H_{\text{água arrefecimento entrada}} \\ & = H_{\text{destilado}} + H_{\text{água arrefecimento saída}} + H_{\text{resíduo}} + E_{\text{óleo térmico saída}} \end{aligned}$$

Equação 4. 9

Associando a entalpia do óleo térmico entre a entrada e a saída bem como da água de refrigeração entre a entrada e a saída, o balanço de energia para determinar a energia fornecida pelo óleo térmico, é dado pela Equação 4. 10.

$$\begin{aligned}
 & m_{\text{alimentação}} c_{p\text{alimentação}} (T_{\text{média entrada}} - T_{\text{ref}}) + E_{\text{fornecida pelo óleo}} \\
 & = m_{\text{destilado}} c_{p\text{destilado}} (T_{\text{média após condensador}} - T_{\text{ref}}) \\
 & + m_{\text{água refrigeração}} c_{p\text{água refrigeração}} (T_{\text{saída}} - T_{\text{entrada}}) \\
 & + m_{\text{resíduo}} c_{p\text{resíduo}} (T_{\text{final do reebulidor}} - T_{\text{ref}})
 \end{aligned}$$

Equação 4. 10

Em que:

- $$\begin{aligned}
 & m_{\text{água refrigeração}} c_{p\text{água refrigeração}} (T_{\text{saída}} - T_{\text{entrada}}) = \\
 & - \left[m_{\text{destilado}} (\% \text{metanol}) (-\Delta H_{v(P)}^{\text{metanol}}) + \% \text{água} (-\Delta H_{v(P)}^{\text{água}}) \right] + \\
 & m_{\text{destilado}} (\% \text{metanol}) \int_{T_{\text{antes condensador}}}^{T_{\text{após condensador}}} c_{p\text{metanol}} dT + \% \text{água} \int_{T_{\text{antes condensador}}}^{T_{\text{após condensador}}} c_{p\text{água}} dT
 \end{aligned}$$

Equação 4. 11

equação que se obtém realizando um balanço de energia ao volume de controlo da Figura 4. 38. Os calores latentes de vaporização dos componentes bem como as capacidades caloríficas dependentes da temperatura são apresentados no anexo A.4.

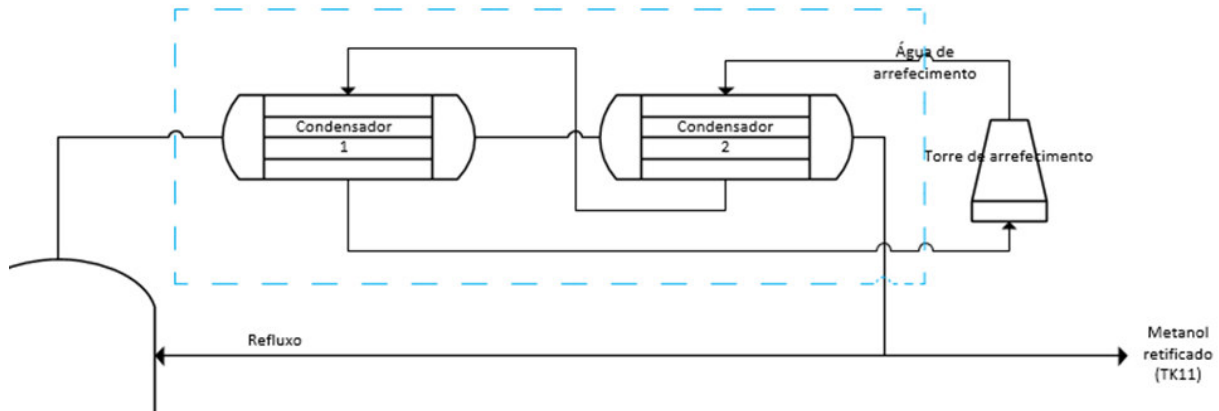


Figura 4. 38 – Representação do volume de controlo dos condensadores da torre

- $$\begin{aligned}
 & c_{p\text{alimentação}} = \% \text{metanol}_{\text{alimentação}} c_{p\text{metanol}}_{\text{à } T \text{ média alimentação}} + \\
 & \% \text{água}_{\text{alimentação}} c_{p\text{água}}_{\text{à } T \text{ média alimentação}} + \\
 & \% \text{orgânicos}_{\text{alimentação}} c_{p\text{orgânicos}}_{\text{à } T \text{ média alimentação}}
 \end{aligned}$$

Equação 4. 12

- $$\begin{aligned}
 & c_{p\text{destilado}} = \% \text{metanol}_{\text{destilado}} c_{p\text{metanol}}_{\text{à } T \text{ média após condensador}} + \\
 & \% \text{água}_{\text{destilado}} c_{p\text{água}}_{\text{à } T \text{ média após condensador}}
 \end{aligned}$$

Equação 4. 13

- $cp_{resíduo} = \% \text{ metanol}_{resíduo} cp_{\text{metanol}}_{à T \text{ final reebulidor}} +$
 $\% \text{ água}_{resíduo} cp_{\text{água}}_{à T \text{ final reebulidor}} +$
 $\% \text{ orgânicos}_{resíduo} cp_{\text{orgânicos}}_{à T \text{ final reebulidor}}$

Equação 4. 14

- T_{ref} é a temperatura de referência para os estados de referência atribuídos a cada componente:
 - ✓ Metanol (L): $T_{ref} = T_{média \text{ corrente alimentação}}; P = 1 \text{ atm}; h = 0 \text{ kJ/kg}$
 - ✓ Água (L): $T_{ref} = T_{média \text{ corrente alimentação}}; P = 1 \text{ atm}; h = 0 \text{ kJ/kg}$
 - ✓ Orgânicos (L): $T_{ref} = T_{média \text{ corrente alimentação}}; P = 1 \text{ atm}; h = 0 \text{ kJ/kg}$

As capacidades caloríficas dos componentes envolvidos na destilação são determinados à temperatura média da corrente em questão, cujas expressões encontram-se no anexo A.4. As composições médias das correntes referidas encontram-se no anexo A.2.1.

As quantidades das correntes de alimentação, do destilado e do resíduo podem ser obtidas através de balanços materiais. A alimentação à torre é contínua e é regulada manualmente, por uma válvula, de acordo com a variação do nível no reebulidor. Uma vez que é desconhecido o seu caudal, recorreu-se a um balanço de massa entre o tanque de alimentação (TK25) e o reebulidor, conforme é representado no esquema da Figura 4. 39, para determinar a alimentação total à torre, durante o processamento de um lote.

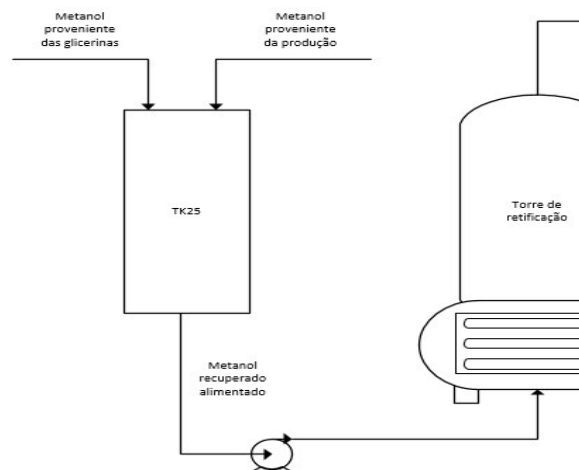


Figura 4. 39 - Esquema das correntes que alimentam o tanque TK25 e a torre de retificação

Desta forma, conhecendo o volume inicial e final do tanque TK25, e o volume de metanol proveniente quer do processo de evaporação das glicerinas quer dos flash da produção, foi possível determinar o volume alimentado à torre pela Equação 4. 15.

$$V_{inicial_{TK25}} + V_{metanol (glicerinas)} + V_{metanol (produção)} = V_{final_{TK25}} + V_{alimentado à torre}$$

Equação 4. 15

As quantidades das correntes do destilado e do resíduo final foram determinadas experimentalmente através da recolha de dados, como o caudal de destilado da torre durante o processamento dos lotes, cuja quantidade total de destilado obtido corresponde à soma dos caudais horários obtidos durante o processamento do lote, e o nível final do reebulidor antes do vazamento da torre. O volume final de resíduo no reebulidor, antes do vazamento da torre, foi determinado pelo nível, considerando que o volume é proporcional ao nível no reebulidor (mas não será linear, pois não se conhece a geometria da serpentina) e sabendo que 1,20m de altura no reebulidor correspondem a 5,183m³. Esta relação foi verificada experimentalmente pela variação do nível do tanque TK25 (tanque de alimentação à torre) no enchimento inicial do reebulidor para dar início a um lote.

Na tabela 4.1 são apresentados os volumes da alimentação à torre e do resíduo final para cada um dos lotes, tendo em conta os dados apresentados na tabela A.6 do anexo A.3.

Tabela 4. 1 - Volumes da alimentação à torre, do destilado e do resíduo final para cada um dos lotes

Lote 15 de março de 2017			Lote 10 de abril de 2017		
V alimentação (m³)	V resíduo final (m³)	V destilado (m³)	V alimentação (m³)	V resíduo final (m³)	V destilado (m³)
2,6x10 ¹	4,2	3,9x10 ¹	2,2x10 ¹	4,8	2,8x10 ¹

Os volumes da alimentação à torre apresentados na tabela 4.1 resultam do balanço material descrito na Equação 4. 15 e como tal dependem das quantidades de metanol provenientes da produção e da evaporação das glicerinas. Visto que estas quantidades não correspondem exatamente às quantidades reais de metanol que foram enviadas para o tanque TK25, devido ao registo incompleto dessas quantidades por parte dos operadores, os volumes da alimentação à torre não correspondem aos valores reais. Para contornar esta situação, a alimentação à torre, em massa, foi determinada através da Equação 4. 16.

$$m_{alimentada à torre} = m_{destilado total} + m_{resíduo final}$$

Equação 4. 16

Com as massas volúmicas médias das correntes de destilado e do resíduo final, obtêm-se as quantidades mássicas do destilado e do resíduo final. Pela Equação 4. 16,

determinou-se a quantidade da alimentação à torre. Na tabela 4.2 são apresentadas as massas volúmicas e as massas das correntes referidas.

Tabela 4. 2 - Massas volúmicas e quantidades mássicas das correntes da alimentação, do destilado e do resíduo final, para ambos os lotes

Corrente	Lote 15 de março de 2017		Lote 10 de abril de 2017	
	Massa volúmica (kg/m³)	Massa (kg)	Massa volúmica (kg/m³)	Massa (kg)
Alimentação	807,68	3,5x10 ⁴	808,47	2,7 x10 ⁴
Destilado	795,00	3,1x10 ⁴	786,23	2,2 x10 ⁴
Resíduo final	949,72	3,9 x10 ³	1 014,66	4,8 x10 ³

Os balanços materiais globais realizados a cada um dos componentes que constituem as correntes de alimentação, do destilado e do resíduo final, podem ser determinados pela Equação 4. 17, Equação 4. 18 e Equação 4. 19.

$$\begin{aligned}
 m_{\text{metanol alimentação}} &= m_{\text{metanol destilado}} + m_{\text{metanol resíduo final}} \Leftrightarrow \%_{\text{metanol}} m_{\text{alimentação}} \\
 &= \%_{\text{metanol}} m_{\text{destilado}} + \%_{\text{metanol}} m_{\text{resíduo final}}
 \end{aligned}$$

Equação 4. 17

$$\begin{aligned}
 m_{\text{água alimentação}} &= m_{\text{água destilado}} + m_{\text{água resíduo final}} \Leftrightarrow \%_{\text{água}} m_{\text{alimentação}} \\
 &= \%_{\text{água}} m_{\text{destilado}} + \%_{\text{água}} m_{\text{resíduo final}}
 \end{aligned}$$

Equação 4. 18

$$\begin{aligned}
 m_{\text{orgânicos alimentação}} &= m_{\text{orgânicos resíduo final}} \Leftrightarrow \%_{\text{orgânicos}} m_{\text{alimentação}} \\
 &= \%_{\text{orgânicos}} m_{\text{resíduo final}}
 \end{aligned}$$

Equação 4. 19

Tendo em conta as massas das correntes referidas na tabela 4.2 e a composição média das mesmas (ver anexo A.2.1), as quantidades de cada componente em cada uma das correntes encontram-se na tabela 4.3.

Tabela 4. 3 - Quantidades mássicas dos componentes nas correntes da alimentação, do destilado e do resíduo final, para ambos os lotes

Corrente	Lote 15 de março de 2017			Lote 10 de abril de 2017		
	Massa metanol (kg)	Massa água (kg)	Massa orgânicos (kg)	Massa metanol (kg)	Massa água (kg)	Massa orgânicos (kg)
Alimentação	$3,2 \times 10^4$	$1,1 \times 10^3$	$1,7 \times 10^3$	$2,4 \times 10^4$	$1,1 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$
Destilado	$3,0 \times 10^4$	$2,0 \times 10^2$	-	$2,2 \times 10^4$	$3,3 \times 10^1$	-
Resíduo final	$1,5 \times 10^2$	$2,0 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$	$3,8 \times 10^2$	$3,6 \times 10^3$	$8,5 \times 10^2$
Soma (destilado + resíduo)	$3,1 \times 10^4$	$2,2 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$	$2,2 \times 10^4$	$3,6 \times 10^3$	$8,5 \times 10^2$

Pela análise da tabela 4.3 constata-se que os dados experimentais obtidos apresentam uma elevada incerteza, a quantidade de um componente na alimentação não corresponde à soma das quantidades desse componente nas correntes de destilado e de resíduo final. Este facto deve-se fortemente ao facto da composição e do caudal da alimentação variarem ao longo do tempo de processamento dos lotes. Não tendo acesso às variações de caudal da alimentação, considerou-se um valor médio obtido através da massa total processada e do tempo de processamento. No que respeita à concentração calculou-se uma para cada composto por integração da respetiva concentração ao longo do tempo a dividir pelo tempo de processamento. Além disso, é também importante referir que as quantidades mássicas das correntes de destilado e, mais significativamente, de resíduo final podem não corresponder às quantidades verificadas no terreno, devido a possíveis acumulações nos pratos da torre, podendo desta forma contribuir para a incoerência verificada nos balanços mássicos globais. Uma forma de contornar esta situação, passou pelo cálculo da composição da corrente de alimentação para ambos os lotes a partir da Equação 4. 17, Equação 4. 18 e Equação 4. 19, tendo em conta as quantidades dos componentes nas correntes de destilado e de resíduo final. Na tabela 4.4 encontram-se as composições calculadas da corrente de alimentação, para ambos os lotes.

Tabela 4. 4 - Composições da corrente de alimentação, para ambos os lotes

Corrente	Lote 15 de março de 2017			Lote 10 de abril de 2017		
	% metanol	% água	% orgânicos	% metanol	% água	% orgânicos
Alimentação	88,4	6,42	5,10	83,2	13,6	3,18

O erro relativo, entre as composições calculadas pelos balanços mássicos e as composições médias calculadas a partir dos valores experimentais ao longo do tempo (anexo A.2.1), é dado pela Equação 4. 20.

$$Erro\ relativo\ (Er) = \frac{valor_{determinado\ experimentalmente} - valor_{calculado}}{valor_{calculado}} \times 100$$

Equação 4. 20

Na tabela 4.5 encontram-se os erros associados à composição da corrente de alimentação, para ambos os lotes.

Tabela 4. 5 - Erros associados à composição da corrente de alimentação à torre

Corrente	Lote 15 de março de 2017			Lote 10 de abril de 2017		
	Erro da % metanol	Erro da % água	Erro da % orgânicos	Erro da % metanol	Erro da % água	Erro da % orgânicos
Alimentação	3,73	-50,1	-1,64	6,93	-71,0	122,9

Com os valores calculados da composição da alimentação, reúnem-se todos os dados necessários para a determinação da energia fornecida pelo óleo térmico. No anexo B.2 pode ser consultado o exemplo de cálculo referente a essa determinação. Os valores obtidos da energia fornecida pelo óleo térmico foram de $3,79 \times 10^7$ e $2,74 \times 10^7$ kJ para os lotes de 15 de março e 10 de abril respectivamente.

Como já se referiu, a energia fornecida pelo óleo térmico à torre provém do aquecimento desse óleo numa caldeira a biomassa. Os custos energéticos associados ao aquecimento do óleo para troca de calor na torre dependem da energia que esse óleo recebe na caldeira pela queima de pellets. Segundo a STELLEP – Produção de Pellets, S.A, o poder calorífico dos pellets é de 16,5 MJ/kg [12]. Sabendo que a caldeira, nas piores condições,

apresenta uma eficiência de 85%, a quantidade de pellets necessária para queima para fornecer a energia necessária à torre pode ser determinada pela equação 4.21.

$$\eta_{cadeira} = \frac{Energia_{\acute{u}til\acute{o}leo}}{Energia_{fornecida}Pellets} = \frac{Energia_{\acute{u}til\acute{o}leo}}{quantidade_{Pellets} \times PCI}$$

Equação 4. 21

Sabendo que o custo dos pellets é de 133€/t, os gastos associados à energia consumida pela torre são dados pela equação 4.22.

$$Gastos_{energéticos} = quantidade_{Pellets} \times 133€/t$$

Equação 4. 22

Os custos obtidos da energia fornecida pelo óleo térmico foram de 341 e 246 € para os lotes de 15 de março e 10 de abril respetivamente.

4.2. Evaporação: recuperação do metanol do resíduo da torre de retificação

No tratamento e análise das condições de operação da torre de retificação do metanol, verificou-se que o teor de metanol presente no resíduo não pode ser ignorado face à quantidade de resíduo produzido no processamento de um lote e durante um ano. Para os ensaios realizados, a quantidade de metanol eliminado juntamente com esses resíduos foi de $1,5 \times 10^2$ e $3,5 \times 10^2$ kg para os lotes de 15 de março e 10 de abril, respetivamente. Uma análise preliminar da quantidade descartada de metanol pode ser realizada rapidamente: tendo em conta que em média são descartados $2,5 \times 10^2$ kg de metanol em cada lote, que a duração média de cada lote é de 2 dias (dependendo da qualidade da alimentação em metanol) e que numa semana são executados 4 lotes, a quantidade total de metanol desperdiçado num ano (considerando 4 semanas/mês e 12 meses/ano) é de $4,9 \times 10^4$ kg. Em termos de custos, tendo em conta os custos referidos no capítulo 3.4, o custo associado ao tratamento e compra de metanol novo ronda os 24 172 € anuais. Além do metanol, a água do resíduo, que não pode ser tratada na unidade de tratamento de águas, é enviada para tratamento, pela RRI, e como tal também acarreta um custo de 70 €/t. Sabendo que a água presente nos resíduos dos ensaios efetuados é de $2,0 \times 10^3$ e $3,3 \times 10^3$ kg, o custo médio anual associado é 36 366 €. Portanto, obtém-se um gasto total de 60 538 € apenas no tratamento do resíduo da torre. Uma análise a estes custos levou a pensar-se em implementar, futuramente, uma unidade

adicional, um sistema de destilação flash, para recuperar o máximo possível de metanol do resíduo da torre e permitir assim tratar a água residual em unidades de tratamento de águas.

Desta forma procedeu-se à realização de um teste na unidade de evaporação do metanol da glicerina bruta para avaliar a eficiência do possível sistema de destilação flash. O equipamento utilizado foi o evaporador da glicerina bruta que se encontra representado na Figura 4. 40.



Figura 4. 40 - Fotografia da instalação do evaporador

Este evaporador opera em vácuo com uma alimentação em recirculação. A alimentação é aquecida num permutador externo ao evaporador e por uma serpentina no interior do mesmo, sendo que está continuamente a entrar e sair do evaporador. É constituído por um enchimento metálico de forma a promover um melhor contacto entre as fases. A corrente de evaporado, constituída por metanol, água e também alguns orgânicos, é condensada por troca de calor com água de arrefecimento e é enviada, no caso do ensaio realizado, para o tanque TK25. Na Figura 4. 41 encontra-se representado o esquema do funcionamento do evaporador.

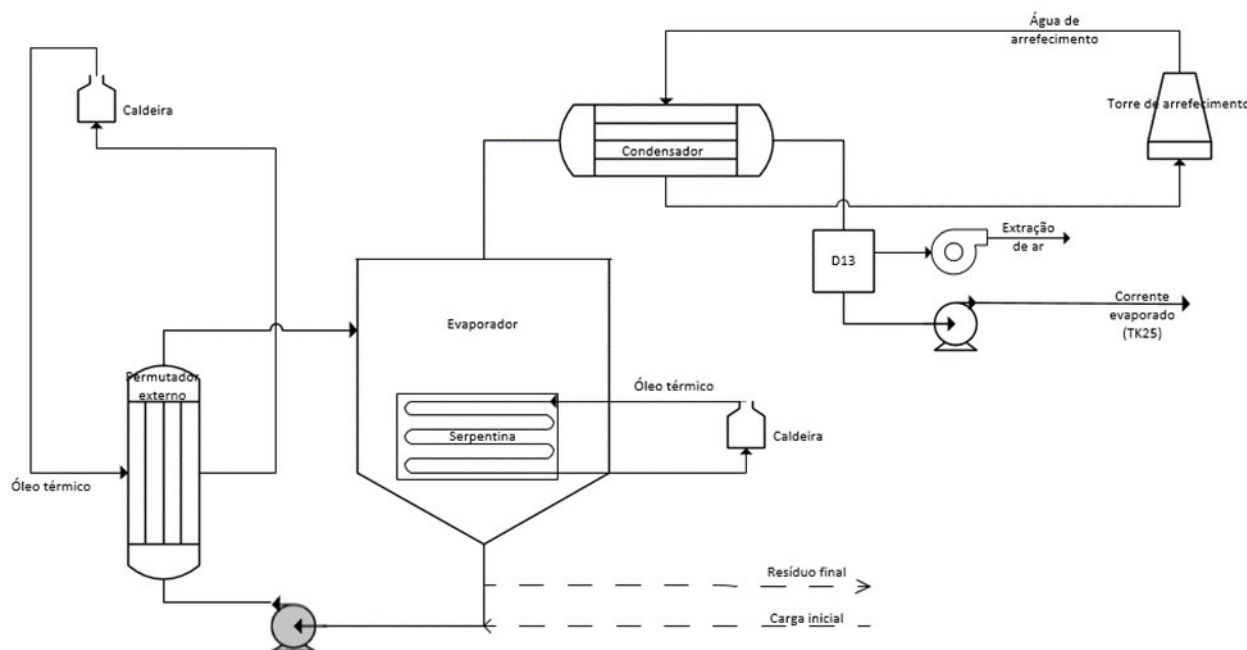


Figura 4. 41 - Esquema do funcionamento do evaporador

O teste consistiu no aproveitamento de uma amostra significativa do resíduo final da torre, do lote realizado no dia 10 de abril de 2017. Na Tabela 4. 2 e na Tabela 4. 3 encontram-se representadas as massas do resíduo final e dos componentes que constituem essa corrente. Durante o vazamento desse resíduo foram retirados, para dois IBCs, 1,53 m³ para servirem como alimentação ao evaporador. Como este resíduo apresenta elevadas quantidades de orgânicos de elevado ponto de fusão e na forma de uma emulsão, procedeu-se, como já referido anteriormente, previamente ao seu corte. Foram adicionadas quantidades de ácido (MSA) de forma a obter duas fases distintas. A fase leve constituída por orgânicos foi enviada para esterificação ácida e a fase densa, constituída por água e metanol foi utilizada para realizar o ensaio. Na Figura 4. 23 é possível ver a formação das fases logo após a adição do ácido.

Como não se procedeu de imediato ao ensaio no evaporador no momento do esgotamento da torre, momentos antes da realização do ensaio recolheu-se uma amostra dos 1,13 m³ alimentados ao evaporador para verificar se as condições em termos de composição se mantinham iguais às determinadas no resíduo da torre do lote de 10 de abril. No anexo A.5 encontram-se apresentadas as composições dos componentes que constituem as correntes do evaporador. O método de cálculo utilizado para determinar as composições é o mesmo já referido nos ensaios da torre de retificação, no anexo B.1, com a diferença de que a composição da corrente do evaporado, por conter fase orgânica de elevado ponto de ebulição

que foi arrastada, foi determinada por destilação em batch e não pela densidade de uma mistura metanol-água como se procedeu na análise ao destilado da torre. Na Figura 4. 42, Figura 4. 43 e Figura 4. 44 são apresentados os aspetos das correntes de alimentação, do evaporado e do resíduo final do evaporador, respetivamente.



Figura 4. 42 - Aspeto da alimentação/carga ao evaporador



Figura 4. 43 - Aspeto da corrente do evaporado

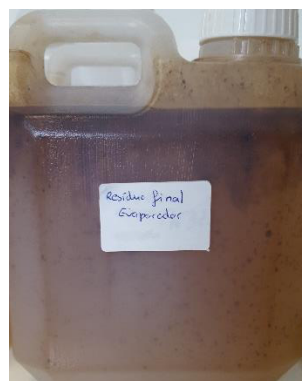


Figura 4. 44 - Aspeto do resíduo final do evaporador

Durante a realização do ensaio, foram avaliadas as condições de operação do funcionamento do evaporador, no que diz respeito às variáveis de temperatura e pressão do mesmo. Na Figura 4. 45 é apresentada a evolução destas variáveis durante o tempo de funcionamento do evaporador, cujos resultados encontram-se no anexo A.6.

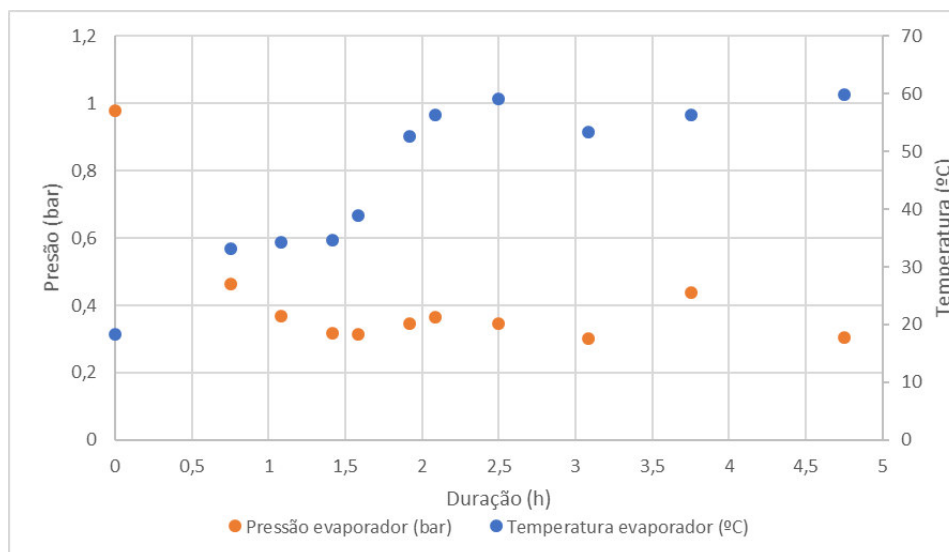


Figura 4. 45 - Representação das condições de operação do evaporador durante o ensaio

Pela análise da Figura 4. 45 verifica-se que a fase inicial corresponde à fase de arranque do evaporador, pelo que a pressão de funcionamento diminui devido ao sistema de vácuo presente. A temperatura no evaporador aumenta devido ao aquecimento da mistura no permutador externo, até que se atinge uma temperatura próxima dos 60°C. Como a temperatura da mistura é superior à temperatura de ebulição da mistura imposta pelo vácuo, a evaporação é facilitada. Contudo a taxa de evaporação provavelmente diminui devido à diminuição da composição em metanol na mistura.

4.2.1. Análise do conteúdo mássico e energético do ensaio no evaporador

Tal como no processo de destilação, na torre de retificação, a evaporação também necessita de uma fonte de calor para que seja possível a separação do metanol dos restantes componentes que constituem a alimentação e de uma fonte fria para recuperar o metanol no estado líquido. A utilização de uma fonte de calor acarreta custos face à energia que é necessária fornecer através do óleo térmico. As energias necessárias ao processo podem ser determinadas pelas equações já referidas, Equação 4. 7 e Equação 4. 8. Como não são conhecidos os dados necessários dessas correntes, como quantidades mássicas dos fluidos e temperaturas de entrada e de saída dos mesmos, determinou-se a energia fornecida pelo óleo térmico recorrendo a um balanço energético ao evaporador, considerando o volume de controlo da Figura 4. 46.

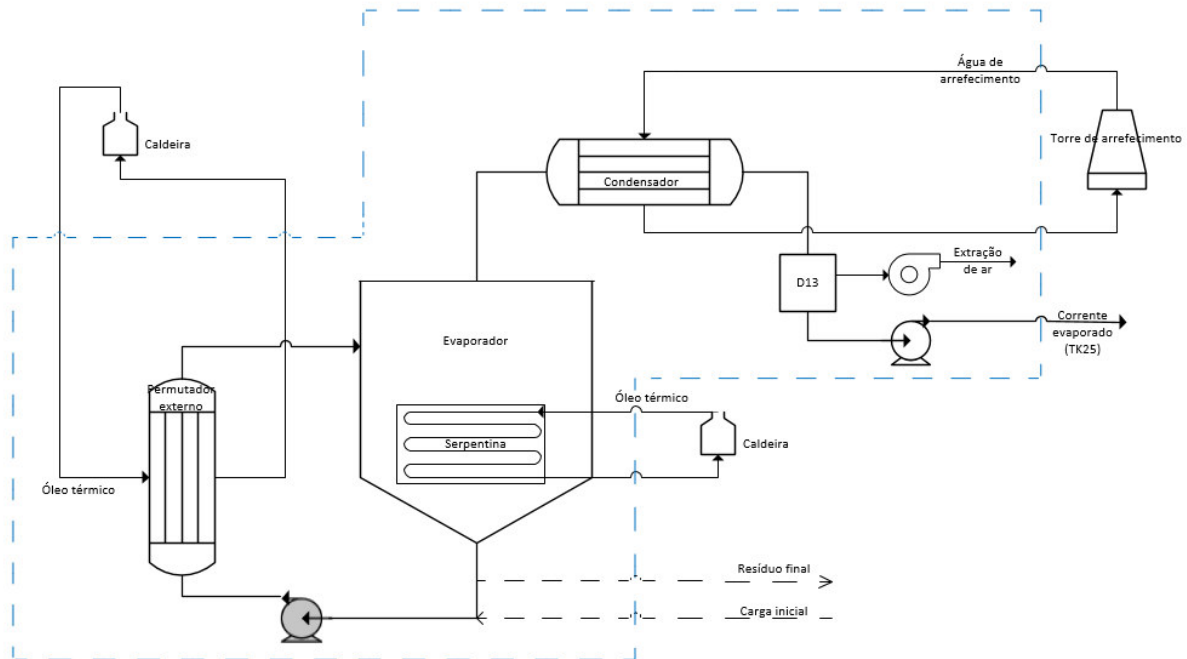


Figura 4. 46 - Representação do volume de controlo do evaporador considerado no balanço de energia

O balanço integral de energia ao volume de controlo representado na Figura 4. 46 é dado pela Equação 4. 23.

$$\begin{aligned} \Delta H = 0 & \Leftrightarrow H_{\text{alimentação entrada}} + H_{\text{óleo térmico entrada (2 permutadores)}} + H_{\text{água arrefecimento entrada}} \\ & = H_{\text{evaporado}} + H_{\text{água arrefecimento saída}} + H_{\text{resíduo}} + H_{\text{óleo térmico saída (2 permutadores)}} \end{aligned}$$

Equação 4. 23

A diferença entre o somatório das entalpias das correntes de entrada de óleo e o somatório das entalpias das correntes de saída do óleo, representam a energia global fornecida pelo óleo, tanto no permutador externo como na serpentina no interior do evaporador.

Em termos de entalpia o balanço de energia, para determinar a energia fornecida pelo óleo térmico, é dado pela Equação 4. 24.

$$\begin{aligned} m_{\text{alimentação}} c_{p\text{alimentação}} (T_{\text{média entrada}} - T_{\text{ref}}) + E_{\text{fornecida pelo óleo}} \\ = m_{\text{evaporado}} c_{p\text{evaporado}} (T_{\text{média após condensador}} - T_{\text{ref}}) \\ + m_{\text{água refrigeração}} c_{p\text{água refrigeração}} (T_{\text{saída}} - T_{\text{entrada}}) \\ + m_{\text{resíduo}} c_{p\text{resíduo}} (T_{\text{final do evaporador}} - T_{\text{ref}}) \end{aligned}$$

Equação 4. 24

Em que cada uma destas correntes se determinam tendo em conta a Equação 4. 11, Equação 4. 12, Equação 4. 13 e Equação 4. 14 (sendo, no evaporador, a corrente de topo a corrente de evaporado constituída por metanol, água e fase orgânica que foi arrastada, pelo que a Equação 4. 11 e a Equação 4. 13 são ligeiramente modificadas), os estados de referência utilizados no balanço de energia à torre e as composições e temperaturas de cada corrente referidas na tabela A.13 - anexo A.5 e na tabela A.14 - anexo A.6, respetivamente. Os calores específicos dos componentes envolvidos na evaporação são determinados à temperatura média da corrente em questão, através das expressões que se encontram no anexo A.4.

As quantidades das correntes de alimentação, do evaporado e do resíduo podem ser obtidas através de balanços materiais. Relativamente à alimentação, foram introduzidos 1,13 m³. Através da amostra recolhida na alimentação foi determinada, para além da sua composição, a massa volúmica correspondente, o que permitiu conhecer a quantidade mássica introduzida de alimentação (1,2x10³ kg). A corrente de evaporado que se formou durante o ensaio foi recolhida continuamente para um pequeno tanque e deste para o tanque TK25, não possibilitando assim conhecer diretamente o volume da corrente de evaporado obtido no tanque D13 da Figura 4. 41. Este contratempo surgiu com a necessidade de se utilizar a bomba pneumática, responsável pelo envio da corrente de evaporado para o tanque TK25, para auxiliar o ventilador na produção de vácuo. A quantidade mássica desta corrente é determinada pelo balanço material global ao evaporador, segundo a Equação 4. 25.

$$m_{\text{alimentação/carga}} = m_{\text{evaporado}} + m_{\text{resíduo final}}$$

Equação 4. 25

A quantidade mássica da corrente do resíduo final do evaporador foi determinada da mesma forma que a do resíduo final da torre de retificação, descarregando o resíduo para um IBC para conhecer o seu volume, de 0,78 m³. Sabendo a massa volúmica do resíduo, obtiveram-se 8,1x10² kg de resíduo. Pela Equação 4. 25 a quantidade obtida de evaporado foi de 3,4x10² kg. Uma vez que existe a possibilidade do resíduo recolhido ser inferior ao resíduo gerado (retenção no equipamento e no permutador externo), e por não se conhecerem com o mínimo rigor duas correntes, pensou-se em realizar um balanço material ao metanol para conhecer a corrente de evaporado. Resolvendo o sistema de equações composto pela Equação 4. 25 e a Equação 4. 26 obtém-se a quantidade mássica da corrente de evaporado.

$$massa_{alimentação/carga} \times 0,0873 = massa_{evaporado} \times 0,588 + m_{resíduo} \times 0,0026$$

Equação 4. 26

Sabendo que a massa da alimentação ao evaporador é de 1155 kg e que a composição do metanol na alimentação, no evaporado e no resíduo é de 8,73, 58,8 e 0,26%, respetivamente (anexo A.5), obtém-se 167 kg de evaporado e 988 kg de resíduo. Apresentam-se na Tabela 4. 6 as quantidades das correntes do evaporador bem como dos componentes que as constituem.

Tabela 4. 6 - Quantidades mássicas dos componentes nas correntes da alimentação, do evaporado e do resíduo final

Corrente	Alimentação	Evaporado	Resíduo final	Total (evaporado + resíduo)
Massa (kg)	1,2x10³	1,7x10²	9,9x10²	1,2x10³
Massa metanol (kg)	1,0x10²	9,8x10¹	2,6	1,0x10²
Massa água (kg)	8,9x10²	5,5x10¹	7,9x10²	8,5x10²
Massa orgânicos (kg)	1,6x10²	1,4x10¹	1,9x10³	2,1x10²

Pela análise da Tabela 4. 6 verifica-se que os balanços globais materiais a cada componente não se verificam, obtendo-se por defeito a quantidade de massa de água e por excesso a quantidade de resíduo (orgânicos) nas correntes de saída relativamente à corrente de entrada. Além dos erros já referidos, associados à determinação das composições das correntes nos ensaios laboratoriais e à quantificação dos volumes das correntes do evaporador, é provável que tenha ocorrido contaminação da alimentação introduzida no evaporador, uma vez que este teria sido utilizado, anteriormente a este ensaio e embora limpo, na recuperação do metanol da glicerina bruta. É de notar que a corrente de evaporado continha, além de metanol e água, orgânicos, que pode ter ocorrido não por arraste na evaporação, mas sim pela contaminação no equipamento e no tanque de recolha. Desta forma, o resíduo final apresentará, obviamente, uma quantidade mais elevada de orgânicos. Os erros associados a estas correntes, determinados a partir da Equação 4. 20, encontram-se expressos na Tabela 4. 7.

Tabela 4. 7- Erros associados às quantidades dos componentes nas correntes de alimentação, do evaporado e do resíduo final

Componente	Metanol	Água	Orgânicos
Erro (%)	0,008	4,93	-20,3

Conhecendo as quantidades mássicas das correntes do evaporador, bem como a composição das mesmas nos respectivos componentes e as condições de operação do ensaio, foi possível determinar a energia necessária a fornecer pelo óleo térmico para que ocorra a evaporação, a vácuo. O procedimento desse cálculo tem por base o exemplo de cálculo, já referido no anexo B.2, na determinação da energia a fornecer pelo óleo térmico à torre de retificação, tendo em conta os ajustes necessários. A energia obtida foi de $4,11 \times 10^5$ kJ e o custo associado a esta energia, tendo em conta a eficiência da caldeira (Equação 4. 21 e Equação 4. 22), é de 3,69 €.

4.2.2. Análise da eficiência na utilização da unidade de evaporação na recuperação do metanol residual da torre

De forma a conhecer a eficiência da utilização desta unidade na recuperação do metanol residual da torre, foram determinados os custos antes e após realizar esta otimização no que diz respeito ao custo do tratamento de resíduos.

O ensaio utilizado para este estudo, batch 10 de abril, apresentava, tal como se pode ver na Tabela 4. 3, $3,8 \times 10^2$ kg de metanol residual juntamente com $3,6 \times 10^3$ kg de água. Antes do aproveitamento do resíduo, e se o mesmo não fosse realizado, estas quantidades seriam enviadas para a RRI para serem tratadas. Na Tabela 4. 8 é apresentado um quadro resumo dos custos a seguir referidos. Tendo em conta os custos referidos no capítulo 3.4, em que o custo para tratar os resíduos contendo metanol é de 70,00 €/t e o custo associado à compra de metanol novo, devido ao metanol residual desperdiçado, é de 427,00 €/t, um só batch apresentará um custo/prejuízo de 439 € (187 € referentes ao metanol e 252 € referentes à água que contém o metanol e por isso apresenta um custo de 70 €/t). O custo total na recuperação do metanol na torre será de 685 € (246 € no custo em pellets e 439 € no tratamento do resíduo). Tendo em conta que, em média, as quantidades enviadas para tratamento, num ano (4 batch/semana, 4 semanas/mês e 12 meses/ano) são desta ordem de grandeza, o tratamento do resíduo da torre acarretará um custo de 84 214 €. Adicionando o custo anual em pellets de 47 237 €, o custo total anual da utilização da torre na recuperação do metanol é de 131 451 €.

Com a realização do teste na unidade de evaporação, sabe-se, pela análise da Tabela 4. 6, que praticamente todo o metanol introduzido foi recuperado. Juntamente com o metanol, alguma água também foi arrastada pelo que o custo associado à mesma reduzirá. A eficiência da evaporação relativamente ao metanol e à água pode ser determinada pela Equação 4. 27, considerando que a massa do componente recuperado será igual à diferença entre a massa do componente na alimentação e massa do mesmo componente no resíduo, devido à incerteza associada à corrente de evaporado.

$$\eta = \frac{\text{massa componente}_{\text{recuperado}}}{\text{massa componente}_{\text{alimentado}}} \times 100$$

Equação 4. 27

A eficiência obtida na recuperação do metanol foi de 97,5% e no arraste da água pelo metanol foi de 10,9%. Aplicando estas eficiências ao resíduo da torre, seriam recuperados $3,7 \times 10^2$ kg de metanol dos $3,8 \times 10^2$ kg introduzidos e $3,9 \times 10^2$ kg de água dos $3,6 \times 10^3$ kg introduzidos. Desta forma evitar-se-ia um custo de 182 € para o metanol e de 27 € para a água. O custo a pagar após o aproveitamento corresponderá ao metanol que não seria recuperado juntamente com a água arrastada pelo mesmo, de 4,6 € e 224 € respetivamente, resultando num total de 229 €, 47,8% na redução de custos de tratamento de resíduos, que corresponde a uma poupança de 210 € e 40 242 € ao ano. O custo total na recuperação do metanol na torre será agora de 480 € (246 € no custo em pellets para a torre, 229 € no tratamento do resíduo, 3,70 € no custo em pellets para o evaporador e ainda 1,40 € no custo em pellets para a torre associados ao tratamento da corrente de evaporado gerada no evaporador (que retorna à torre de retificação), assumindo que se consomem $8,3 \times 10^5$ kJ/m³ alimentação à torre). O custo total anual da utilização da torre juntamente com a unidade de evaporação, na recuperação do metanol, é de 92 182 €, que corresponde a uma redução de 30%.

Tabela 4. 8 - Custos antes e após o aproveitamento do resíduo do lote 10 de abril de 2017

Antes do aproveitamento				Após o aproveitamento			
Massa (kg)		Custos (€)		Massa (kg)		Poupança (€)	
Metanol	Água	Metanol (427+70) €/t	Água (70) €/t	Metanol recuperado	Água recuperada	Metanol (427+70) €/t	Água (70) €/t
3,8x10 ²	3,6x10 ³	187 €	252 €	3,7x10 ²	3,9x10 ²	182 €	27 €
Total do tratamento de resíduos:		439 €		Custos individuais:		4,6 €	224 €
				Custo total no tratamento de resíduos:		229 €	
Custo dos gastos energéticos (torre):		246 €		Custo dos gastos energéticos:		Torre	Evaporador
						246 € +1,40 €	3,70 €
Custos totais:		685 €		Custos totais:		480 €	
Custos totais anuais (4*4*12):		131 451 €		Custos totais anuais (4*4*12):		92 182 €	
Poupança anual:							
39 269 € (30 %)							

4.2.3. Melhoria do modo atual de operação da torre de retificação: antecipação do esgotamento da torre

Atualmente a torre de retificação encontra-se a operar com um esgotamento do reebulidor quando se atingem elevadas temperaturas, quer neste quer em toda a coluna, e para não comprometer a qualidade do destilado a razão de refluxo é tal que não compensa continuar a operar naquelas condições. Essas condições correspondem a temperaturas que implicam um caudal de destilado abaixo dos 700 L/h. Uma vez que a utilização da unidade de evaporação para a recuperação do metanol residual da torre se mostrou eficaz, conseguindo-se reduzir os custos em 30%, pensou-se em determinar o momento, a partir do qual se verifiquem essas condições de operação, para terminar a partida na torre. O objetivo seria tratar o resíduo resultante no evaporador.

A determinação desse momento da partida passou pela análise dos perfis de temperatura da torre ao longo dos batch realizados bem como da evolução do caudal de destilado obtido durante o funcionamento dos mesmos. Pela análise da Figura 4. 47 e da Figura 4. 48 constata-se que a temperatura mais adequada para terminar os ensaios na torre seria de 78°C, pois a partir desta verifica-se que os caudais de destilado ronda abaixo dos 700 L/h.

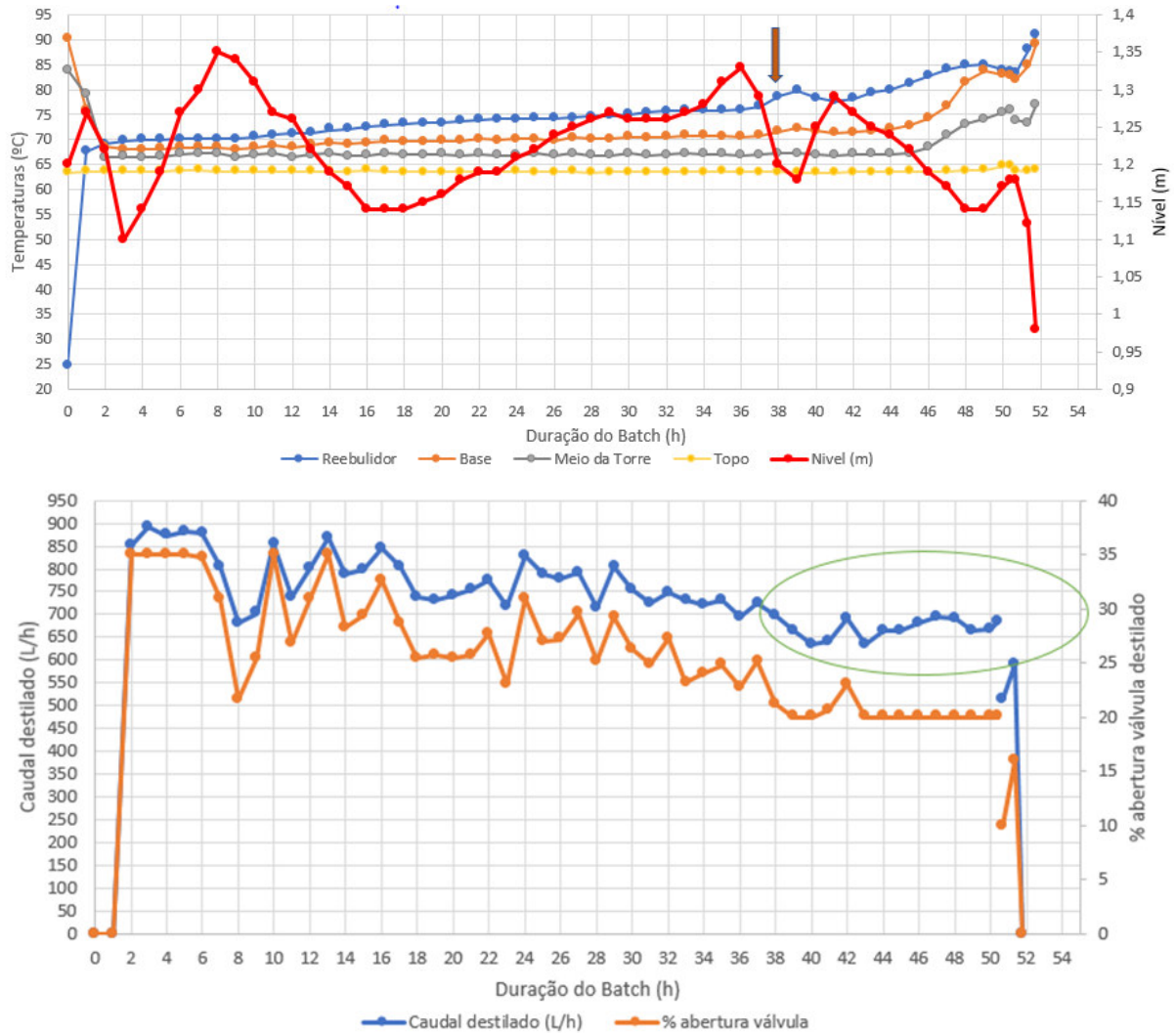


Figura 4. 47 - Determinação da temperatura a partir da qual o caudal de destilado ronda abaixo dos 700 l/h, para o batch 15 de março de 2017

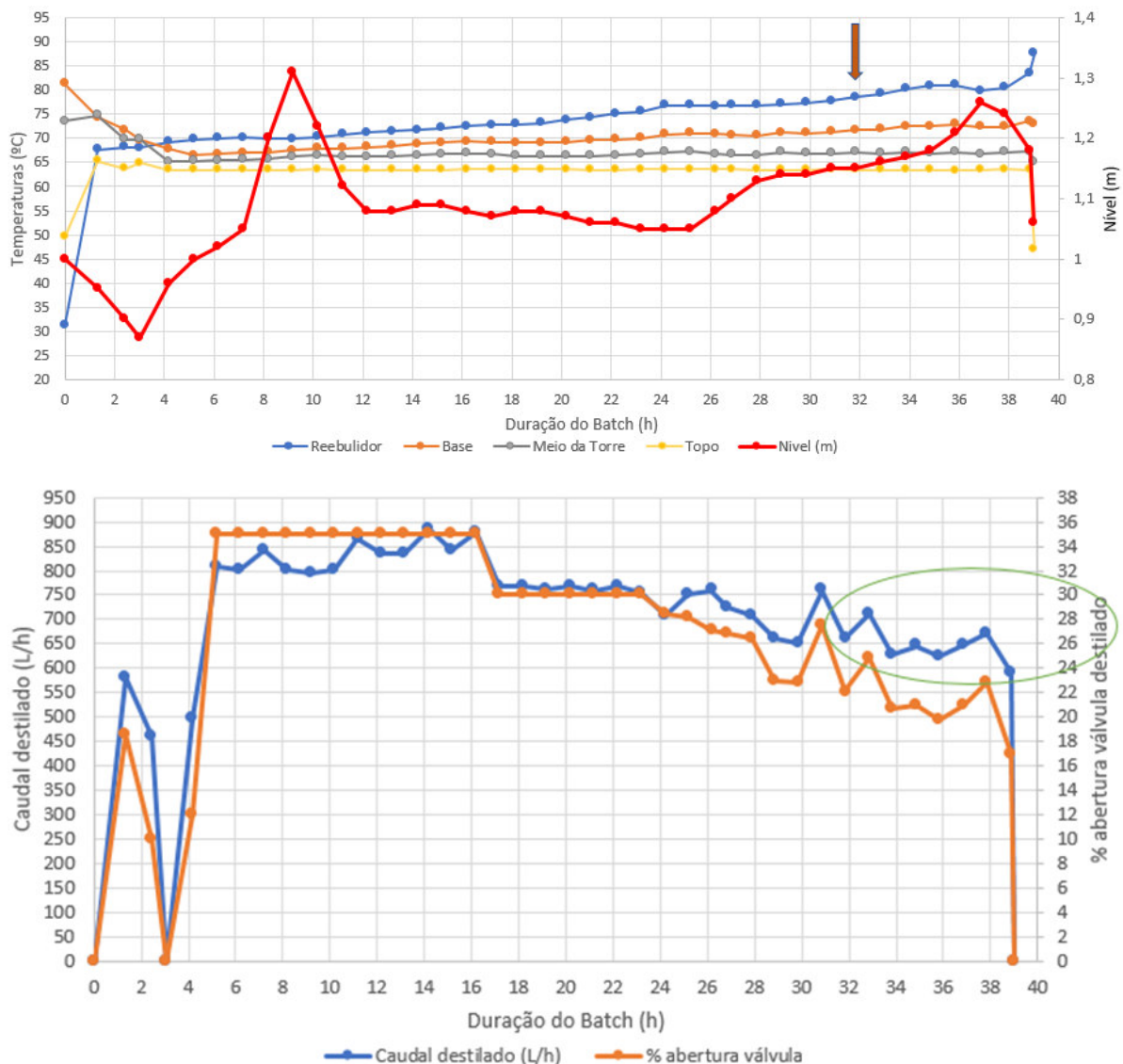


Figura 4. 48 - Determinação da temperatura a partir da qual o caudal de destilado ronda abaixo dos 700 l/h, para o batch 10 de abril de 2017

Para avaliar a eficiência desta medida, procedeu-se à realização de um novo ensaio na torre com o objetivo de terminar assim que a temperatura no reebulidor atingisse os 78°C. Tal como nos ensaios descritos anteriormente, foram recolhidos dados de operação da torre ao longo de todo o batch, bem como caracterizadas as correntes de alimentação, do destilado e do resíduo aos 78°C, pela recolha de amostras das mesmas. No anexo A.2.1 e no A.3 encontram-se representados os dados obtidos da caracterização das amostras das correntes e o levantamento das condições de operação da torre, respetivamente. Na Figura 4. 49, na Figura 4. 50 e na Figura 4. 51 são apresentados os dados da caracterização da corrente de

alimentação e do destilado, o perfil de temperaturas da torre e a evolução do caudal de destilado até aos 78°C, respetivamente.

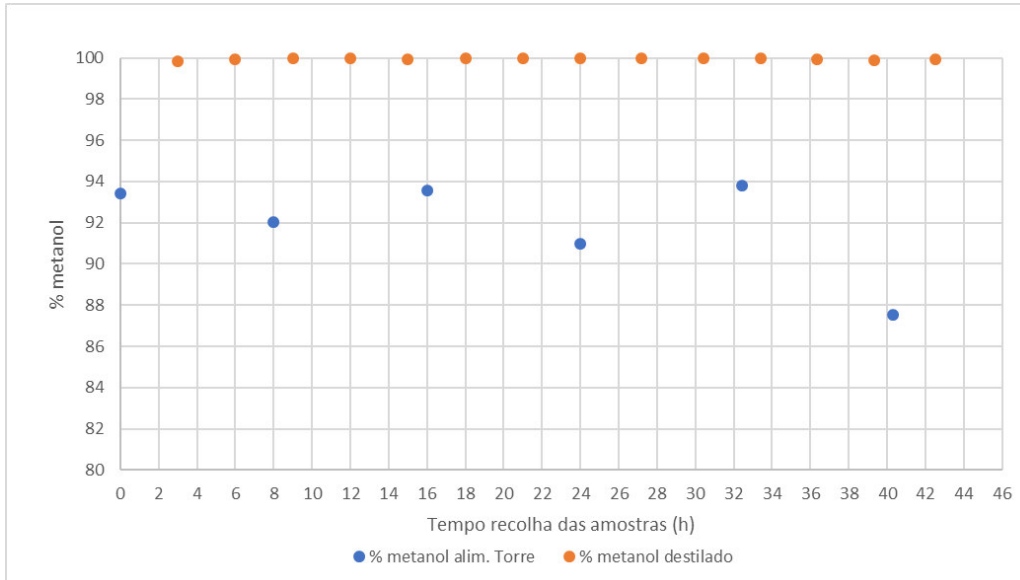


Figura 4. 49 - Gráfico da variação da composição em metanol nas amostras de alimentação e do destilado da torre, para o lote 26 de maio de 2017

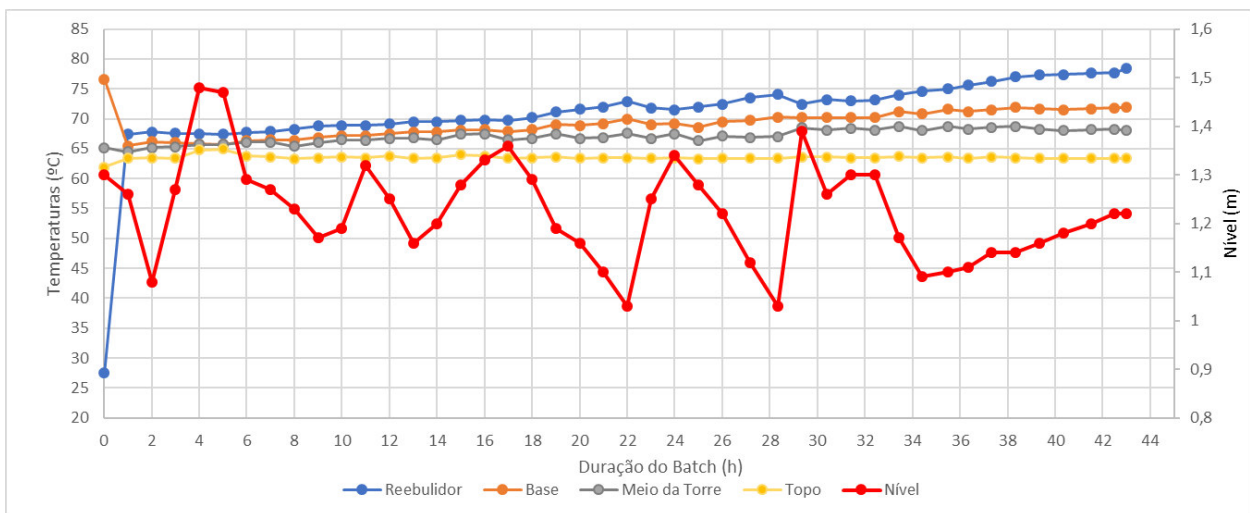


Figura 4. 50 - Gráfico que evidencia as temperaturas e o nível do reebulidor ao longo do lote de 26 de maio de 2017

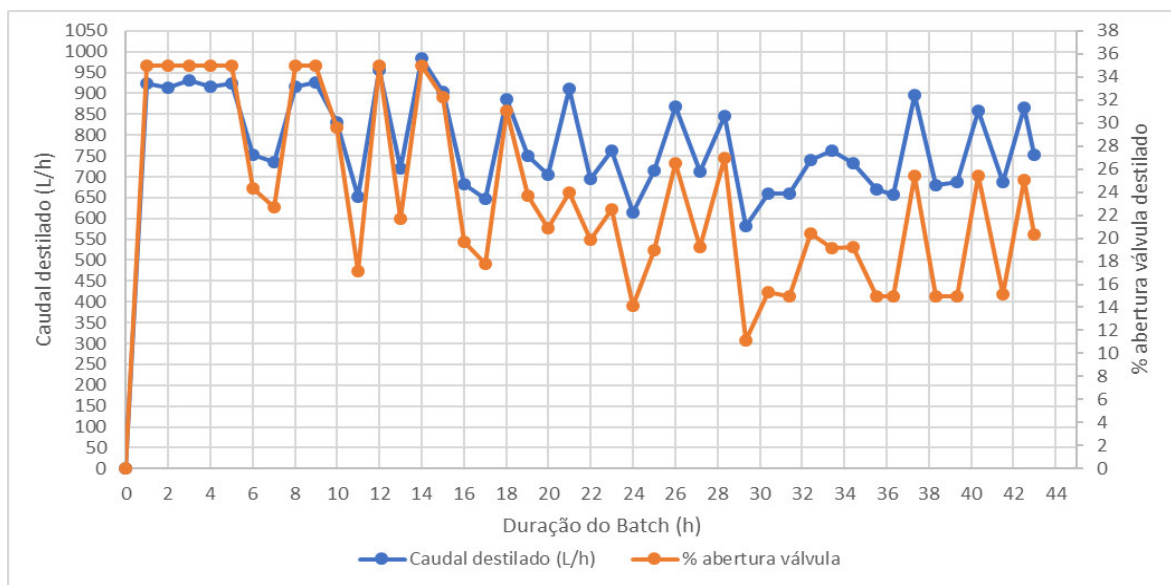


Figura 4. 51 - Gráfico que evidencia a relação do caudal de destilado com a % abertura da válvula do destilado ao longo do lote de 26 de maio de 2017

Para avaliar o conteúdo energético necessário a este ensaio, procedeu-se exatamente da mesma forma que os ensaios realizados anteriormente (lote 15 de março e 10 de abril), sendo a equação utilizada para determinar a energia a fornecer pelo óleo térmico, a Equação 4. 10. As considerações feitas assim como os estados de referência utilizados, mantiveram-se os mesmos. Os dados necessários, como temperaturas, para a determinação da energia necessária ao processo, encontram-se representados no anexo A.3. A determinação do conteúdo mássico das correntes teve por base o princípio utilizado nos ensaios anteriores, sendo que as quantidades das correntes foram determinadas conhecendo os volumes das mesmas. O volume da corrente de alimentação foi determinado pela Equação 4. 15, o volume da corrente de resíduo foi determinado conhecendo o nível do reebulidor antes do vazamento e o volume do destilado foi obtido tendo em conta o caudal lido durante o levantamento de dados. Os dados necessários para a determinação dos volumes encontram-se no anexo A.3 e na Tabela 4. 9 encontram-se representados os volumes obtidos das correntes associadas.

Tabela 4. 9 - Volumes da alimentação à torre, do destilado e do resíduo final para o lote 26 de maio de 2017

Lote 26 de maio de 2017		
V alimentação (m ³)	V resíduo final (m ³)	V destilado (m ³)
3,7x10 ¹	5,3	3,4x10 ¹

Pelo mesmo motivo dos ensaios anteriores, a alimentação à torre, em massa, foi determinada através da Equação 4. 16, conhecendo as massas volúmicas das correntes. Na

Tabela 4. 10 são apresentadas as quantidades mássicas das correntes de alimentação, de destilado e de resíduo.

Tabela 4. 10 - Massas volúmicas e quantidades mássicas das correntes da alimentação, do destilado e do resíduo final, para o lote 26 de maio

Lote 26 de maio de 2017

Corrente	Massa volúmica (kg/m³)	Massa (kg)
Alimentação	807,42	3,2x10 ⁴
Destilado	793,46	2,7x10 ⁴
Resíduo final	915,12	4,8x10 ³

Conhecendo as composições de cada corrente (anexo A.2.1) obtém-se as quantidades mássicas dos componentes nas respectivas correntes, que se encontram na Tabela 4. 11.

Tabela 4. 11 - Quantidades mássicas dos componentes nas correntes da alimentação, do destilado e do resíduo final, para o lote 26 de maio

Lote 26 de maio de 2017

Corrente	Massa metanol (kg)	Massa água (kg)	Massa orgânicos (kg)
Alimentação	2,9x10 ⁴	9,4x10 ²	1,6x10 ³
Destilado	2,7x10 ⁴	1,2x10 ¹	-
Resíduo final	1,5x10 ³	1,7x10 ³	1,6x10 ³
Soma (destilado + resíduo)	2,8x10 ⁴	1,7x10 ³	1,6x10 ³

Pela análise da Tabela 4. 11 verifica-se que os balanços mássicos globais a cada componente não são coerentes, pelo que as quantidades de metanol e de biodiesel nas correntes de saída são inferiores às quantidades alimentadas e as quantidades de água são, por sua vez, superiores às quantidades alimentadas. As razões para estes resultados serão as apresentadas nos ensaios anteriores, pelo que se optou por determinar as composições da corrente de alimentação e o erro associado às mesmas. Na

Tabela 4. 12 são apresentadas as composições obtidas por balaços materiais e na Tabela 4. 13 são apresentados os erros associados às composições determinadas e às composições obtidas experimentalmente.

Tabela 4. 12 - Composições da corrente de alimentação, para o lote 26 de maio de 2017

Lote 26 de maio de 2017			
Corrente	% metanol	% água	% orgânicos
Alimentação	89,5	5,47	5,04

Tabela 4. 13 - Erros associados à composição da corrente de alimentação à torre, referentes ao lote 26 de maio de 2017

Lote 26 de maio de 2017			
Corrente	Erro da % metanol	Erro da % água	Erro da % orgânicos
Alimentação	2,67	-45,4	1,81

Com as quantidades mássicas das correntes e as composições da corrente de alimentação determinadas, reúnem-se todos os dados necessários para determinar a energia fornecida pelo óleo térmico à torre. O modo de cálculo encontra-se referido e exemplificado no anexo B.2, na determinação da energia fornecida no lote de 15 de março. O valor obtido da energia necessária ao processo foi de $3,3 \times 10^7$ kJ, com um custo associado, em consumo de pellets, de 296 €.

- **Recuperação do metanol presente no resíduo obtido aos 78°C, no evaporador**

Após ser atingida a temperatura de 78°C no reebulidor, procedeu-se à recuperação do metanol presente no resíduo, no evaporador da glicerina bruta. Tal como no ensaio da recuperação do metanol do resíduo final do lote 10 de abril, também foram recolhidas amostras das correntes de alimentação, do evaporado e de resíduo final resultante, cuja caracterização se encontra no anexo A.5. Uma vez que neste ensaio se procedeu à recolha do evaporado para um IBC, foi possível recolher amostras do mesmo durante o funcionamento do ensaio, pelo que foi feita uma análise contínua da qualidade do evaporado. É de notar que a corrente de evaporado obtida apresentava-se isenta de orgânicos, sendo apenas constituída por metanol e água. Este ensaio vem reforçar a suposição do ensaio realizado anteriormente, no que diz respeito à possível contaminação da corrente de evaporado, pelo que o teor de orgânicos obtidos não se deve ao teor de orgânicos introduzidos na alimentação ao evaporador, apresentando-se desta forma por excesso. Na Figura 4. 52 está representada a evolução da qualidade da corrente de evaporado em termos da composição em metanol.

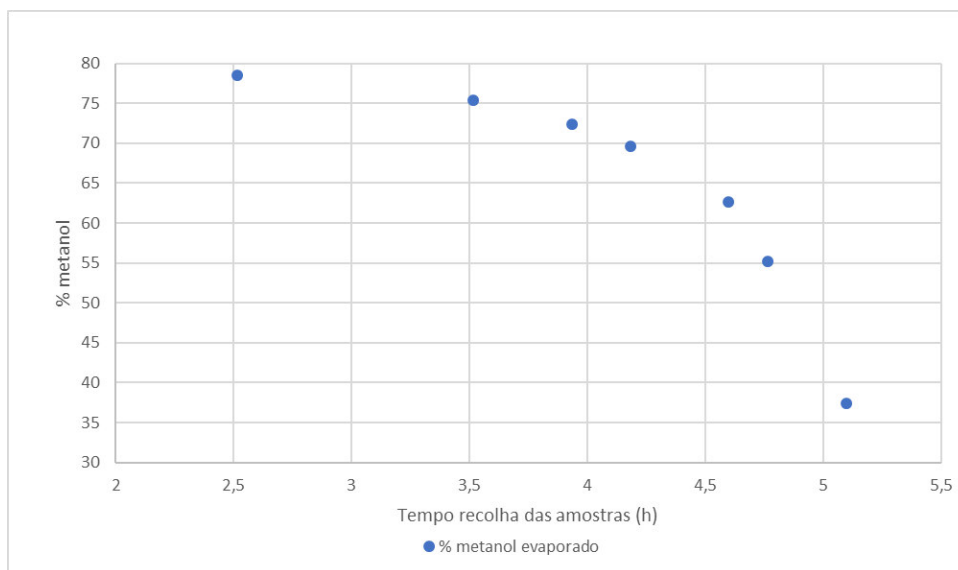


Figura 4. 52 - Representação da evolução da qualidade da corrente de evaporado durante o ensaio

Além de amostras, foram também recolhidos dados de operação, como temperatura do evaporador e pressão, durante o ensaio, cujos dados podem ser consultados no anexo A.6. Contudo, na Figura 4. 53 é apresentada a evolução destas variáveis durante o tempo de funcionamento do evaporador.

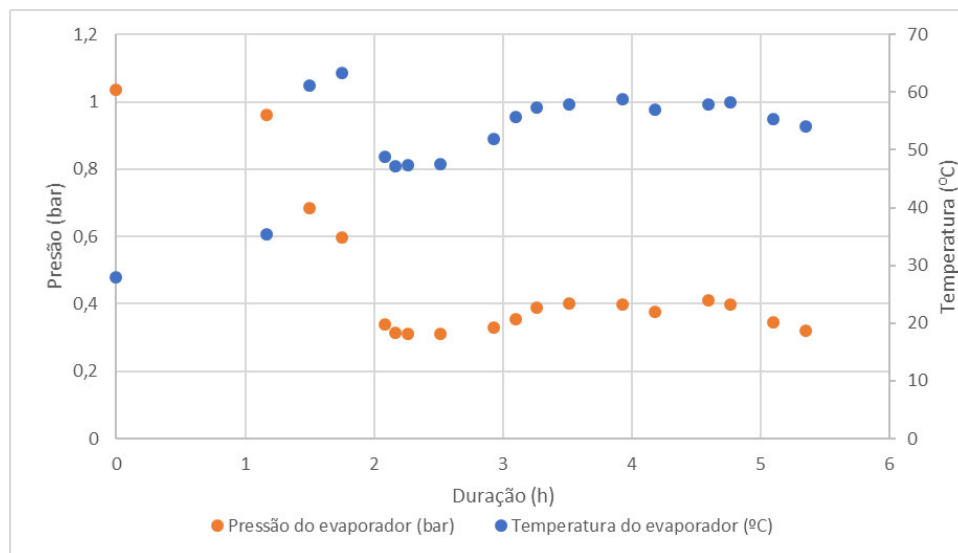


Figura 4. 53 - Representação das condições de operação do evaporador durante o ensaio, para o lote 26 de maio de 2017

Para conhecer a energia necessária ao processo de evaporação, utilizou-se a equação 4.24 e procedeu-se exatamente da mesma forma que o ensaio anterior.

As quantidades das correntes de alimentação, do evaporado e do resíduo foram obtidas através de balanços materiais. Relativamente à alimentação, foram introduzidos 1,87 m³ de fase densa do resíduo da torre. Através da massa volúmica desta corrente, foi possível conhecer a quantidade mássica introduzida de alimentação, 1,8x10³ kg. A quantidade mássica da corrente do resíduo final do evaporador foi determinada descarregando o resíduo para um IBC para conhecer o seu volume, de 0,63 m³. Sabendo a massa volúmica do resíduo, obtiveram-se 6,5x10² kg de resíduo. A quantidade mássica da corrente de evaporado foi determinada conhecendo o volume da mesma através da recolha para um IBC, sendo de 1,2 m³ o que corresponde a 1,1x10³ kg. Na Tabela 4. 14 são apresentadas as quantidades das correntes do evaporador bem como dos componentes que as constituem.

Tabela 4. 14 - Quantidades mássicas dos componentes nas correntes da alimentação, do evaporado e do resíduo final, do lote 26 de maio de 2017

Corrente	Alimentação	Evaporado	Resíduo final	Total (evaporado + resíduo)
Massa (kg)	1,8x10³	1,1x10³	6,5x10²	1,7x10³
Massa metanol (kg)	7,7x10²	7,0x10²	5,2x10¹	7,5x10²
Massa água (kg)	9,1x10²	3,5x10²	5,0x10²	8,6x10²
Massa orgânicos (kg)	1,1x10²	0	9,6x10¹	9,6x10¹

Pela análise da Tabela 4. 14 constata-se que os dados experimentais obtidos apresentam uma elevada incerteza, a quantidade de um componente na alimentação não corresponde à soma das quantidades desse componente nas correntes de destilado e de resíduo final, obtendo-se por defeito as quantidades dos componentes nas correntes de saída relativamente à corrente de entrada. Como já foi referido, os erros verificados durante os ensaios poderão ser a razão destes resultados. Os erros associados a estas correntes, determinados a partir da Equação 4. 20, encontram-se expressos na Tabela 4. 15

Tabela 4. 15- Erros associados às quantidades dos componentes nas correntes de alimentação, do evaporado e do resíduo final

Componente	Metanol	Água	Orgânicos
Erro (%)	1,94	5,90	12,3

Conhecendo as quantidades mássicas das correntes do evaporador, bem como a composição das mesmas nos respetivos componentes e as condições de operação do ensaio, foi possível determinar a energia necessária a fornecer pelo óleo térmico para que ocorra a evaporação. O procedimento desse cálculo tem por base o exemplo de cálculo, já referido no anexo B.2, na determinação da energia a fornecer pelo óleo térmico à torre de retificação. A energia obtida foi de $1,8 \times 10^6$ kJ e o custo associado a esta energia é de 16 €.

Para avaliar a eficiência da antecipação do esgotamento da torre na qualidade do destilado e nos custos económicos, procedeu-se à análise do custo de um ensaio na torre com um esgotamento normal com o custo do ensaio com o esgotamento antecipado. Uma vez que, por questões de tempo e de longa duração do ensaio no evaporador, a composição em metanol no resíduo final do evaporador foi de aproximadamente 8%, composição aproximada de um ensaio com esgotamento normal na torre (sem aproveitamento do metanol residual), fez-se um balanço económico entre os custos de um ensaio sem e com esgotamento antecipado. Tendo em conta os custos referidos no capítulo 3.4 e que as eficiências da recuperação do metanol e da água são as obtidas do ensaio anterior, 97,48 e 10,90%, respetivamente, são apresentados na Tabela 4. 16 os custos associados bem como a poupança verificada na realização deste ensaio. Optou-se por usar as eficiências do ensaio anterior porque terminou-se este ensaio antecipadamente, devido a questões de tempo e de longa duração do ensaio que impossibilitou a sua continuação. Contudo, pela análise da Figura 4. 52 percebe-se que o ensaio poderia ter continuado com a recuperação de metanol.

Tabela 4. 16 - Custos de um esgotamento normal da torre e de um esgotamento antecipado com evaporação

Esgotamento normal da torre sem aproveitamento do metanol residual (lote 10 de abril de 2017)				Esgotamento antecipado da torre + evaporador (lote 26 de maio de 2017)			
Massa (kg)		Custos (€)		Massa (kg)		Poupança (€)	
Metanol	Água	Metanol (427+70) €/t	Água (70) €/t	Metanol recuperado	Água recuperada	Metanol (427+70) €/t	Água (70) €/t
$3,8 \times 10^2$	$3,6 \times 10^3$	187 €	252 €	$1,5 \times 10^3$	$1,7 \times 10^2$	735 €	12 €
		439 €		Custos individuais:		19 €	108 €

Total do tratamento de resíduos:		Total do tratamento de resíduos:	127 €	
Custo dos gastos energéticos (torre):	246 €	Custo dos gastos energéticos:	Torre	Evaporador
			296 € + 9,11 €	16 €
Custos totais:	685 €	Custos totais:	449 €	
Custos totais anuais (4*4*12):	131 451 €	Custos totais anuais (4*4*12):	86 249 €	
Poupança anual:				
45 202 € (34%)				

Pela análise da Tabela 4. 16, da Figura 4. 51 e Figura 4. 52 pode-se concluir que, mesmo sabendo que estes custos seriam ainda diminuídos se se conseguisse recuperar mais metanol na evaporação (o que não foi conseguido por questões de tempo), operando com uma antecipação do esgotamento da torre e recuperando o metanol residual numa unidade de evaporação ou destilação flash, traz mais vantagens pois, apesar de se proceder a uma comparação de ensaios sem as mesmas condições e por isso notar-se um aumento dos custos energéticos devido à energia gasta pelo óleo térmico na operação da torre, consegue-se trabalhar com um caudal médio de destilado acima dos 700 L/h, com a qualidade requerida, e recuperar o metanol residual diminuindo o custo de tratamento dos resíduos, eliminando assim as questões ambientais no tratamento de águas.

4.3. Possíveis melhorias do modo de operação da torre de retificação

4.3.1. Modo de operação contínuo

Segundo o fabricante da torre de retificação bem como pelo P&IDs - *Process and Instrumentation Diagrams* da mesma, a alimentação pode ser introduzida nos pratos da coluna. Uma alimentação contínua nos pratos da coluna com um produto de cauda e de topo também contínuos tornam a coluna num processo de destilação contínuo. Este modo de funcionamento traz vantagens na eficiência da destilação, resultando num resíduo com um teor alcoólico de 1%. Contudo, este tipo de funcionamento implica que não haja variações do teor alcoólico na alimentação, o que implica que não pode ser implementado para o objetivo da empresa devido há variação existente do teor alcoólico no tanque de alimentação à torre.

A vantagem do modo de operação atual é a robustez que a torre apresenta, que com um processo contínuo deixaria de ser possível tratar a alimentação em causa pois perder-se-ia qualidade da corrente de destilado.

4.3.2. Melhoria da utilização do óleo térmico

A torre de retificação apresenta um elevado consumo energético. Este consumo implica uma elevada temperatura do óleo térmico, para a transferência de calor, mantendo o caudal do mesmo constante ou então um elevado caudal de óleo térmico para a mesma temperatura de entrada. A opção de aumentar continuamente a temperatura do óleo térmico implica uma diminuição da eficiência da caldeira, devido às elevadas temperaturas que a mesma apresenta que, conseqüentemente, contribui para o aumento de perdas (aumento do gradiente térmico existente). Por este motivo, optou-se por aumentar continuamente o caudal de óleo térmico para adquirir a potência térmica requerida na torre. Contudo este aumento de caudal implica um defeito de caudal para os restantes processos da fábrica. Uma alternativa seria a implementação de um sistema de permuta de calor exterior à torre, em que o óleo térmico se manteria em circulação num circuito fechado com um caudal fixo, trocando calor com óleo térmico proveniente da caldeira para adquirir a temperatura necessária para a troca de calor no reebulidor da torre. A potência necessária ao óleo térmico do circuito fechado da torre seria conseguida com um menor caudal de óleo térmico proveniente da caldeira, devido à elevada temperatura que este apresenta, aumentando assim o caudal de óleo térmico no coletor para os restantes processos.

4.4. Simulação da torre de retificação

A modelação/simulação do processo de destilação em estudo, através do simulador Aspen Plus, foi conseguida pelo modelo de operação BatchSep usando o Aspen Batch modeler. Este modelo de operação BatchSep permite simular uma coluna de destilação por partidas associada a operações contínuas. No caso do processo de destilação em estudo, a torre de retificação opera em estado transitório com alimentação contínua. De forma a simular o processo em causa optou-se pelo modelo BatchSep, onde é possível admitir duas correntes de entrada, uma corrente de carga inicial que corresponde ao carregamento inicial do reebulidor e uma corrente de alimentação adicional que corresponde à alimentação contínua a introduzir na coluna durante o processo de destilação. O método de previsão de

propriedades termodinâmicas utilizado para definir este processo químico foi o NRTL, pois é o método apropriado, na generalidade, para definir processos com componentes polares onde ocorre equilíbrio entre fases, a operar a pressões inferiores a 10 bar. Na Figura 4. 54 está representado o modelo do BatchSep representativo do processo de destilação em estudo.

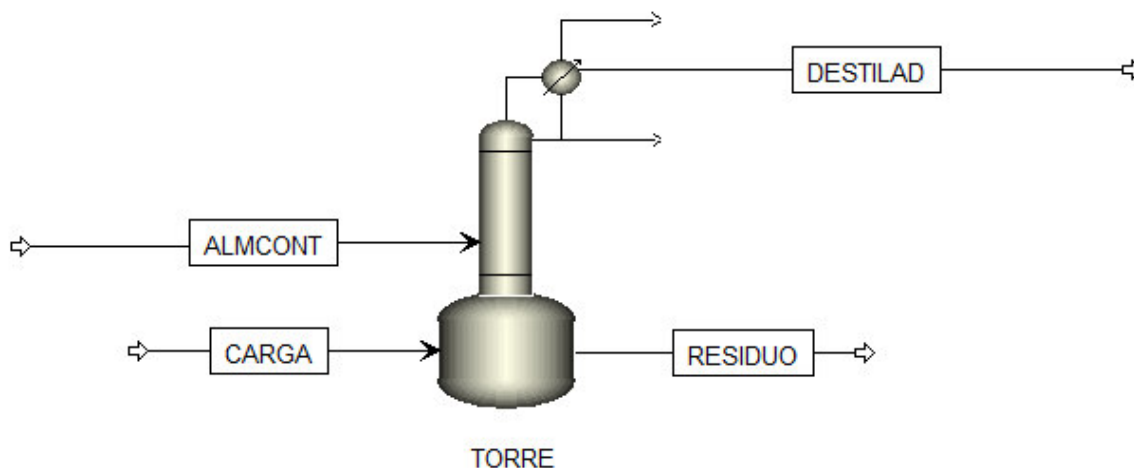


Figura 4. 54 - Modelo BatchSep representativo da torre de retificação

As correntes apresentadas na Figura 4. 54 pretendem representar as correntes envolvidas no processo de destilação. A corrente “CARGA” e a corrente “ALMCONT” representam a corrente da carga inicial, cuja introdução na coluna é limitada no tempo, e da alimentação contínua ao reebulidor da torre, respetivamente. Estas correntes são constituídas pelos componentes envolvidos no processo como metanol, água e orgânicos (sendo os orgânicos assumidos, em termos de simulação, como 10% de glicerina e 90% de oleato de metilo). Todos estes componentes puderam ser obtidos pela base de dados do Aspen Plus. A corrente “DESTILAD” representa a corrente de destilado da torre de retificação, constituída por uma mistura de metanol-água, às condições obtidas da simulação. A corrente “RESIDUO” apresentada na Figura 4. 54 pretende representar a quantidade de resíduo final, remanescente, obtido numa partida de funcionamento, às condições finais da partida.

A simulação da coluna de destilação requer, como já foi referido, o conhecimento do modo de funcionamento do processo, das condições de operação bem como da configuração da coluna, ou seja, requer o conhecimento dos dados técnicos e geométricos da mesma. As condições de operação foram obtidas pelo levantamento efetuado nos ensaios realizados à torre, sendo utilizado como exemplo, para a simulação, o lote de 15 de março de 2017. Relativamente aos dados técnicos e geométricos da coluna, parte foram obtidos pelo fabricante, mas a maioria foram estimados por falta de informação técnica.

Começou-se por definir as correntes de entrada da coluna, quanto às condições de pressão e temperatura e de caudal alimentado. As condições de pressão e de temperatura das correntes “CARGA” e “ALMCONT” são de 1atm e 25,7°C. Como já se constatou, não foi possível fazer o levantamento do caudal de alimentação à torre de retificação, devido à ausência do medidor de caudal. De forma a contornar esta situação e sendo necessário introduzir na simulação esse caudal, pensou-se em estimar um caudal médio quer para a corrente “CARGA” quer para a corrente “ALMCONT”. A corrente “CARGA” corresponde à quantidade alimentada inicialmente ao reebulidor (POT) definida num caudal horário. Como se conhece a quantidade introduzida no reebulidor no início do lote (massa = 4186 kg) (sabendo o volume introduzido e a massa volúmica da alimentação, obtida pela amostra recolhida à mesma), a composição dessa alimentação em termos dos seus componentes (no t=0h na tabela A.3 do anexo A.2.1) e assumindo um período de tempo que demorou a atingir o volume requerido no reebulidor ($\Delta t=0,5$ h), o caudal alimentado inicialmente é dado pela Equação 4. 28 ou então o caudal alimentado de cada componente é dado pela Equação 4. 29, podendo-se optar por uma ou por outra informação na simulação. Ambos podem ser consultados no anexo A.7.

$$Caudal_{CARGA} = \sum \frac{\text{Quantidade introduzida}}{\Delta t} \quad (kg/h)$$

Equação 4. 28

$$Caudal_{Componente\ i} = \frac{\text{Quantidade introduzida} \times x_{componente\ i\ na\ alimentação}}{\Delta t} \quad (kg/h)$$

Equação 4. 29

A corrente “ALMCONT” representa a corrente de alimentação contínua à torre, sendo o seu caudal também desconhecido. Para estimar um caudal horário de alimentação contínua à torre procedeu-se a um balanço integral a cada componente. Conhecendo a composição do destilado (tabela A.3 do anexo A.2.1), o caudal de destilado durante o funcionamento do lote (tabela A.7 do anexo A.3), a composição do resíduo (tabela A.3 do anexo A.2.1) e o volume do resíduo obtido (tabela 4.2), o caudal de cada componente na alimentação contínua é dado pela Equação 4. 30 e pode ser consultado no anexo A.7.

$$Caudal_{i\ na\ alimentação} \times \Delta t = \int_{t=0}^{t_{final}} y_i caudal_{destilado} dt + x_i \rho_{residuo} V_{residuo} \quad (kg/h)$$

Equação 4. 30

O modelo BatchSep permite introduzir a corrente “ALMCONT” em qualquer prato da coluna ou até mesmo no POT. Como atualmente a alimentação contínua na torre de retificação é feita no reebulidor, fez-se introduzir a corrente “ALMCONT” no POT.

Relativamente aos dados técnicos e geométricos da coluna, encontram-se na Tabela 4. 17 os dados, obtidos e estimados por medição no local, necessários para caracterizar a coluna de destilação.

Tabela 4. 17 - Dados técnicos e geométricos da torre de retificação

Coluna de destilação		
Configuração	34 andares (32 pratos + reebulidor(POT) + condensador) andar 1: condensador; andar 34: POT	
Geometria do POT	Orientação: horizontal	Tipo de cabeça: torisférica
	Diâmetro: 1,77m	Comprimento excluindo cabeças: 2,5m
Condensador	Tipo: Total Diâmetro interno: 0,83 m Pressão: 1 atm	Grau de subarrefecimento: 13,75°C (64,75°C-51°C)
Transferência de calor (serpentina de aquecimento)	Altura inferior: 0,1m Altura superior: 1,1 m Área transferência calor: 10 m ²	Sistema adiabático Coefficiente pelicular transferência calor externo: 429,923 kcal/(h m ² K) (por defeito do simulador)
	Caudal de óleo térmico (Galp Termoil 32): 18110 kg/h (caudal obtido pelo balanço energético efetuado no ensaio de 15 de março de 2017) Temperatura média entrada: 245°C	Coefficiente pelicular transferência calor interno: determinado pelo simulador com base na correlação de Sieder-Tate, conhecendo as propriedades térmicas do óleo térmico usado
Especificações internas da coluna	Tipo: pratos Diâmetro interno: 0,98 m Espaço entre pratos: 0,21 m	Altura do prato: 0,1 m % área ativa: 95 % área ativa ocupada por furos: 47,5 (0,5*0,95)
Eficiência	Tipo: Murphree Método: por prato	Prato 1 ao 34: eficiência 1

Dados referidos na Tabela 4. 17, como área de transferência de calor e coeficiente pelicular de transferência de calor interno, foram estimados de acordo com algumas considerações. No que diz respeito à área de transferência de calor, esta foi estimada considerando que o meio de aquecimento do reebulidor seria uma serpentina em hélice, cujo diâmetro e altura seria ambos de 1 m. Considerando o diâmetro da serpentina de 0,10 m, a área total de transferência de calor seria dada pela Equação 4. 31.

$$A_{transferência\ calor} = \pi D_{serpentina} \times P_{serpentina} = \pi D_{serpentina} \times \pi D_{hélice} \times \frac{Altura_{hélice}}{D_{serpentina}} \quad (m^2)$$

Equação 4. 31

Relativamente ao coeficiente pelicular de transferência de calor interno ou de serviço, este foi estimado segundo a correlação de Sieder-Tate apresentada na Equação 4. 32.

$$h_i = \frac{k}{D_n} f Re^a Pr^b \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^c$$

Equação 4. 32

Sendo k a condutividade térmica da serpentina, D_n o diâmetro de Nusselt que normalmente é considerado o diâmetro do POT, f, a, b e c são constantes, Re o número de Reynolds, Pr o número de Prandtl, μ a viscosidade do fluido à temperatura a que se encontra, μ_w a viscosidade do fluido à temperatura da parede da serpentina. O fluido utilizado é o óleo térmico Galp Termoil 32, cujas propriedades foram determinadas à temperatura média da gama de temperaturas de trabalho.

Outras informações importantes a definir na simulação são as condições iniciais e finais do processo, bem como os passos de operação ao longo do mesmo. Como condições iniciais, definiu-se que o processo, além de começar com refluxo total (em t=0 h), apresentaria um tempo de carga inicial de 0,5 h, ou seja, a corrente “CARGA” apenas seria admitida no processo nas primeiras 0,5 h a um caudal de 8372 kg/h. Definiu-se ainda que o recipiente de recolha de destilado “DESTILAD”, no início do processo, estaria isento de retenções da corrente de destilado (mistura metanol-água). Uma vez que a corrente “CARGA” representa uma quantidade alimentada no início do processo, torna-se necessário definir um “passo de operação” de forma a indicar o momento em que se deixa de introduzir a corrente “CARGA”. Assim no momento t=0 h, momento esse a partir do qual são apresentados, pelo simulador, os resultados dos perfis das propriedades na coluna ao longo do tempo, a corrente “CARGA” cessa e começa-se a utilizar a corrente de alimentação contínua. Além disso, o modelo considera que a corrente “ALMCONT”, definida no separador das correntes do processo, é armazenada num tanque de retenção antes de ser introduzida na coluna ao caudal de 5,8x10²

kg/h. A definição deste “passo de operação” requer uma condição final para o passo, pelo que se estabeleceu que a introdução da alimentação contínua na coluna seria interrompida quando se atingisse os 85°C no reebulidor (condição limite do processo) ou então, caso não se atinja essa temperatura, o processo deveria terminar após as 72 h.

Um parâmetro muito importante na simulação é a definição dos controlos efetuados na coluna de destilação. Os controlos verificados na torre de retificação em estudo são controlos de temperatura do prato 18, da pressão na base da coluna e, apesar de não estar ativo no momento, existe também controlo de nível do reebulidor. Relativamente ao controlo de temperatura do prato 18 da coluna, que corresponde ao prato 16 da coluna do modelo (34-18=16), esta é controlada pela manipulação do caudal de destilado, sendo o *set-point* da variável do processo de 67°C. Quanto ao controlo da pressão na base da coluna, sabe-se que é controlada a queda de pressão na coluna, cujo *set-point* é de 0,066 bar, pela manipulação do caudal de óleo térmico por ação inversa, pois como se sabe a pressão verificada na base está relacionada com a taxa de evaporação da mistura. O controlo que atualmente não é efetuado na torre de retificação é o controlo do nível no reebulidor por manipulação do caudal da corrente de alimentação contínua também por ação inversa. Apesar de atualmente, na empresa, não ser efetuado o controlo automático, mas sim manual, sabe-se que o *set-point* do nível de líquido é de 1,20 m e como o controlo desse nível é importante para a eficiência da torre, decidiu-se manter o controlo de nível no modelo.

De forma a validar o modelo, em termos de coerência de resultados dos balanços materiais, optou-se inicialmente por efetuar simulações sem a existência dos controlos referidos. A validação do modelo passa pela verificação do balanço mássico total (ou pelo balanço mássico a cada componente), definido pela

Equação 4. 33.

$$\begin{aligned} & \text{massa carga}_{\text{introduzida}}(kg) + \text{massa alimentação contínua}_{\text{introduzida}}(kg) \\ & = \text{massa retida}_{\text{POT+Coluna}}(kg) + \text{massa retida}_{\text{destilado}}(kg) \end{aligned}$$

Equação 4. 33

Os resultados obtidos pela simulação relativamente às quantidades envolvidas no processo, sem a existência dos controlos referidos, encontram-se na Tabela 4. 18. É de salientar que o tempo total do processo de destilação obtido pela simulação, tempo esse ao fim do qual são apresentados os resultados, foi de 72h (condição imposta como critério de paragem caso não se atingisse uma temperatura de 85°C no POT).

Tabela 4. 18 - Quantidades obtidas do processo de simulação sem a implementação dos controlos, ao fim de 72h de funcionamento

Carga introduzida (kg)	Alimentação Contínua (kg)	Soma quantidade introduzida (kg)	Retenção Pot + Pratos (kg)	Retenção destilado (kg)	Soma quantidade recolhida (kg)
$4,2 \times 10^3$	$4,2 \times 10^4$ $(5,8 \times 10^2 \text{ kg/h} \times 72 \text{ h})$	$4,6 \times 10^4$	$7,3 \times 10^3$	$2,5 \times 10^4$ $(3,5 \times 10^2 \text{ kg/h} \times 72 \text{ h})$	$3,3 \times 10^4$

Numa primeira análise à Tabela 4. 18 constata-se que a quantidade total introduzida na coluna é superior à quantidade total recolhida da mesma, durante o tempo da simulação, resultando num erro de 29%. Contudo, não se pode reter esta conclusão sem se realizar uma análise mais detalhada do processo, porque como se pode verificar, o caudal de alimentação contínua à coluna é superior ao caudal de destilado obtido, pelo que se atinge um determinado momento do processo em que o POT não consegue abarcar o volume de líquido lá existente e por isso começa a transbordar. Esta situação não é diretamente reportada nos resultados obtidos, sendo necessária uma análise ao painel de controlo da simulação. Nessa análise, verifica-se que o POT começa a transbordar quando se atingem as 12h do processo. Esta situação acontece devido à ausência, nesta fase, do controlo de nível já referido, que irá obrigar a diminuir o caudal da alimentação contínua de forma a que o que acumula no recipiente de destilado seja aproximadamente igual ao alimentado em contínuo ao POT. Tendo em conta esta situação e verificado o balanço material global ao fim das 12h, o processo encontra-se bem definido para prosseguir com a implementação dos controlos. Na Tabela 4. 19 estão apresentados os resultados obtidos pela simulação relativamente às quantidades envolvidas no processo, ao fim das 12h.

Tabela 4. 19 - Quantidades obtidas do processo de simulação sem a implementação dos controlos, ao fim de 12h de funcionamento

Carga introduzida (kg)	Alimentação Contínua (kg)	Soma quantidade introduzida (kg)	Retenção Pot + Pratos (kg)	Retenção destilado (kg)	Soma quantidade recolhida (kg)
$4,2 \times 10^3$	$6,9 \times 10^3$ $(5,8 \times 10^2 \text{ kg/h} \times 12 \text{ h})$	$1,1 \times 10^4$	$6,9 \times 10^3$	$4,2 \times 10^3$ $(3,5 \times 10^2 \text{ kg/h} \times 12 \text{ h})$	$1,1 \times 10^4$

A implementação dos controlos anteriormente referidos exige o conhecimento das gamas de operação das variáveis envolvidas (controladas e manipuladas). Para definir essas

gamas de operação recorreu-se a informação disponibilizada pelo fabricante da torre de retificação. Além disso foi também necessário conhecer os dados relativos à afinação dos processos de controlo, dados esses que foram obtidos através do sistema de controlo da empresa (DSC). Na Tabela 4. 20 estão apresentadas as gamas de operação das variáveis controlada e manipulada e os dados relativos à afinação para os controlos referidos.

Tabela 4. 20 - Gamas de operação das variáveis controlada e manipulada e dados relativos à afinação para os controlos de temperatura (TIC), de pressão (PIC) e de nível (LIC)

Controlo	TIC	PIC	LIC
Variável controlada	Temperatura prato 16: 67°C	Queda de pressão coluna: 0,075 bar (fabricante)	Nível líquido no pote: 1,20 m
Variável manipulada	Caudal de destilado (kg/h)	Caudal de óleo térmico (kg/h)	Caudal alimentação contínua (kg/h)
Gama operação da variável controlada	66 – 68 °C	0,05 – 0,15 bar	0,45 – 1,60 m
Gama de operação da variável manipulada	139 – 517 kg/h	22034 – 36723 kg/h	162 – 606 kg/h
Tunning			
Ganho do controlo	0,5	0,1	1,25
Constante de tempo integral	4 s	30 s	2,5 s
Constante de tempo derivativa	0,1 s	0 s	0,2 s
Tipo de ação	inversa	inversa	inversa

É de salientar que após o conhecimento da gama de operação do caudal do óleo térmico, optou-se por utilizar o caudal médio da gama de operação (29379 kg/h) ao invés do caudal obtido pelo balanço energético à torre de 18110 kg/h, no ensaio de 15 de março de 2017, devido aos erros associados à sua determinação, já referidos no capítulo 4.1.1.

Com a implementação dos controlos verificados na coluna de retificação o problema da acumulação e conseqüente transbordo da alimentação é praticamente eliminado, sendo

que o erro verificado pelo balanço material global é reduzido para 0,73%. Contudo, ainda se verifica uma pequena quantidade de líquido que é transbordada devido à elevada queda de pressão na coluna (calculada pela simulação). Sabe-se que uma elevada queda de pressão além de obrigar a que o caudal do fluido térmico esteja sempre no mínimo (obtendo-se uma menor taxa de evaporação), também provoca um aumento da temperatura ao longo da coluna, nomeadamente no prato 16. Este aumento de temperatura no prato 16 da coluna, de 67 para 67,6°C, faz diminuir o caudal de destilado pela ação do controlo TIC, resultando num caudal de destilado inferior ao caudal alimentado à coluna. O nível no reebulidor só se consegue manter constante e igual ao *set-point* se o caudal de destilado for aproximadamente igual à alimentação contínua e, para isso, é preciso que todos os controladores estejam a operar com os valores das variáveis de processo próximos dos valores de *set-point*. Tal não acontece com a queda de pressão na coluna.

A queda de pressão obtida é calculada, pelo simulador, tendo em conta as especificações internas da coluna. Uma vez que essas especificações internas foram estimadas, devido à ausência do conhecimento rigoroso das mesmas, é espectável que a queda de pressão calculada (0,3 bar) não corresponda à queda de pressão verificada na torre de retificação (0,075 bar). De forma a contornar esta situação pensou-se em definir/fixar a queda de pressão na coluna nos 0,075 bar e, por esse motivo, remover o controlo de pressão (PIC). Contudo, os resultados obtidos pela simulação na tentativa de fixar a queda de pressão não foram os desejados, nomeadamente na corrente de destilado obtida. Segundo a simulação, em nenhum instante de tempo se observou a recolha de destilado, consequência da ausência do fluxo de vapor no condensador. Como não se obteve destilado, toda a alimentação que entra na coluna é acumulada na mesma até ao momento em que o POT, por não conseguir abarcar mais líquido, começa a transbordar. Na tentativa de perceber o motivo da ausência de fluxo de vapor no condensador quando se fixa a queda de pressão na coluna, recorreu-se a ajuda externa da Support Center da Aspen. Uma vez que esta situação se revelou numa situação complicada de se resolver, houve a necessidade de ser analisada por vários especialistas, facto que impossibilitou, em tempo útil, uma resposta de resolução pelos mesmos.

Perante este facto, optou-se por apresentar os resultados obtidos, em termos de perfis de temperatura ao longo da coluna e de pressão no reebulidor, na simulação com a implementação dos três controlos existentes por comparação com os resultados obtidos da torre de retificação durante o ensaio realizado a 15 de março de 2017. Na Figura 4. 55 é apresentado o gráfico que relaciona a temperatura no reebulidor com a duração dos ensaios,

para os ensaios realizados na torre de retificação e na simulação. Os dados obtidos na torre de retificação e na simulação podem ser consultados na tabela A.7 do anexo A.3 e na tabela A.14 do anexo A.8, respetivamente.

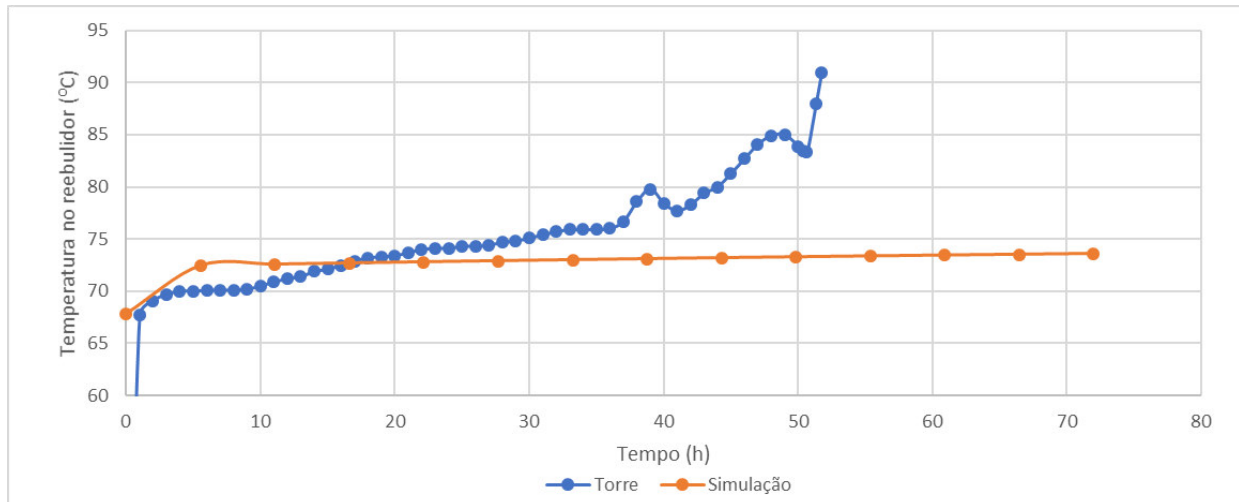


Figura 4. 55 - Gráfico que representa o histórico da temperatura no reebulidor (°C) ao longo do tempo de duração da partida, na torre e na simulação

Pela análise da Figura 4. 55, verifica-se que a temperatura no reebulidor se mantém praticamente constante durante o ensaio realizado na simulação. Como já foi referido, a diferença existente entre estes resultados, deve-se ao facto da queda de pressão na coluna, calculada pelo simulador tendo em conta as especificações internas admitidas, ser cerca de 4 vezes superior à real, intervindo dessa forma no modo de atuação dos controlos existentes, pois uma elevada queda de pressão provoca um aumento da temperatura na coluna, que por consequência, sob a ação dos controlos, faz diminuir o caudal de destilado. Além disso como se verifica uma queda de pressão superior ao valor de referência, o caudal de óleo térmico debitado corresponde sempre ao mínimo admitido resultando assim numa baixa taxa de evaporação. A baixa taxa de evaporação e a elevada razão de refluxo, consequentes da elevada queda de pressão existente na coluna, provoca uma acumulação da alimentação no reebulidor, que sendo atingindo o set-point de 1,20 m o caudal debitado corresponde ao caudal mínimo admitido. Dadas estas condições, e sendo a temperatura no reebulidor constante no tempo, é espectável que a quantidade de metanol que entra na coluna seja aproximadamente igual à quantidade de metanol que sai desta, facto que impede que a composição no pote se altere significativamente ao contrário do que acontece com os valores reais. O caudal de destilado baixo impede o empobrecimento da mistura presente no reebulidor em termos de metanol, não sendo, por esse motivo, verificado o aumento da

temperatura no reebulidor. De facto, o que se deveria verificar na simulação é o que se verifica na torre, em que o teor em metanol no reebulidor diminui ao longo do tempo e por isso é verificado um aumento consecutivo da temperatura no mesmo, motivo pela qual é efetuada a paragem do lote que está a ser tratado. O perfil de temperatura no reebulidor apresentado na Figura 4. 55 bem como os resultados das variáveis dos controlos existentes apresentados na tabela A.15 do anexo A.8, permitem concluir que a coluna se encontra a operar de uma forma estrangulada.

De forma a não restringir a simulação, devido à elevada queda de pressão obtida, e poder continuar com a modelação da coluna, optou-se por aceitar a queda de pressão de 0,3 bar uma vez que foi a perda de carga obtida nos ensaios realizados, até então, na simulação. Assim tomando como queda de pressão os 0,3 bar, efetuou-se um ensaio onde se alterou o set-point do controlo de pressão para a pressão pretendida, bem como o set-point da temperatura do prato 16 para 67,5°C. Com este ensaio foi possível verificar o aumento esperado da temperatura no reebulidor como consequência do empobrecimento em metanol da mistura. Na Figura 4. 56 é apresentado o gráfico que evidencia o empobrecimento da mistura em metanol ao longo do tempo, bem como o aumento da temperatura no reebulidor.

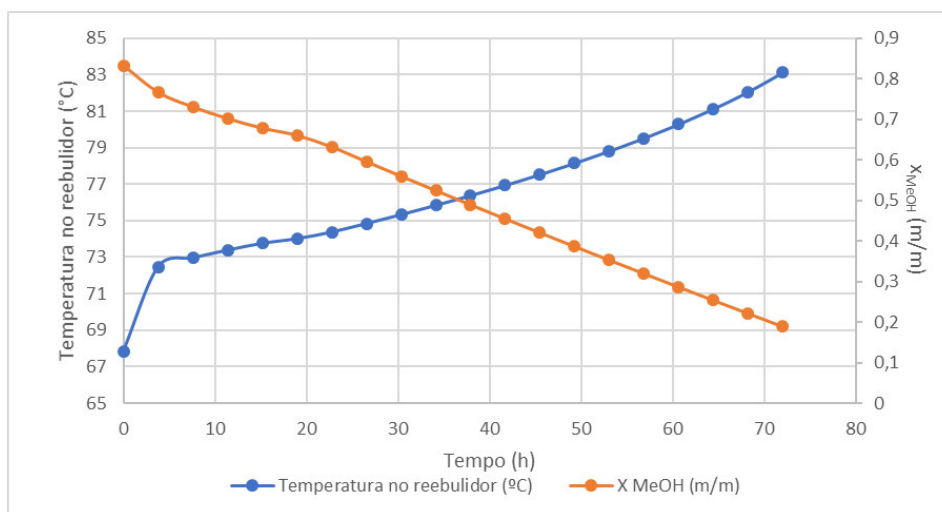


Figura 4. 56 - Gráfico que evidencia o empobrecimento da mistura em metanol ao longo do tempo, bem como o aumento da temperatura no reebulidor

Os resultados obtidos na simulação deste ensaio evidenciam, como se pode observar na tabela A.16 do anexo A.8, que a coluna se encontra a operar abaixo dos limites máximos admitidos pelos controlos, à exceção do caudal de destilado que está no valor máximo do intervalo definido pelo fabricante, pelo que se consegue, assim, recuperar mais destilado e obter o aumento esperado da temperatura no reebulidor devido ao esgotamento do metanol na mistura. Na Figura 4. 57 é apresentado o gráfico que relaciona a temperatura no reebulidor

com a duração dos ensaios, para os ensaios realizados na torre de retificação e na simulação, admitindo uma perda de carga na coluna de 0,3 bar.

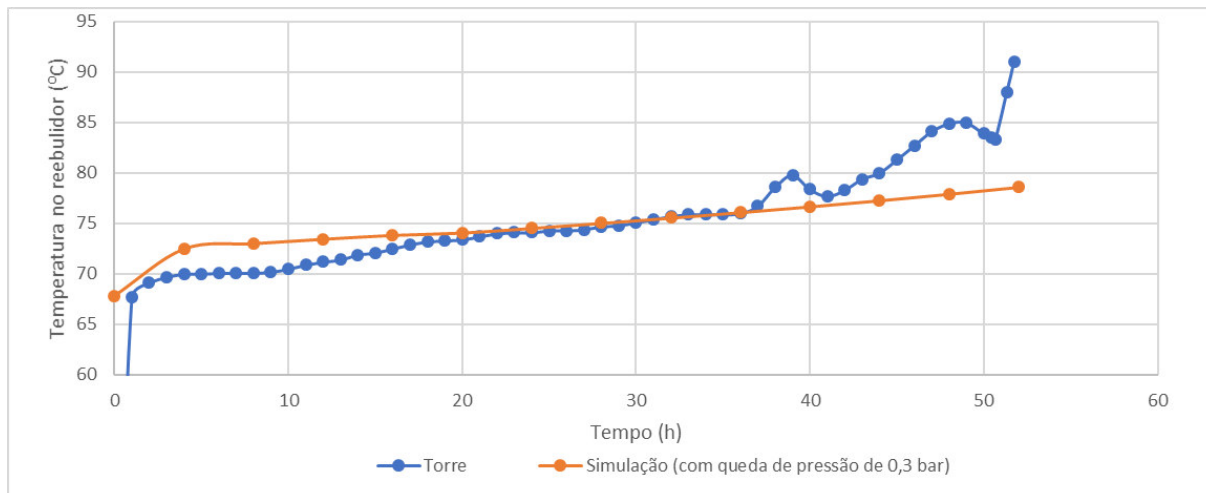


Figura 4. 57 - Gráfico que relaciona a temperatura no reebulidor com a duração dos ensaios, para os ensaios realizados na torre de retificação e na simulação, admitindo uma perda de carga na coluna de 0,3 bar

Comparando o perfil de temperaturas no reebulidor, na torre e na simulação, constata-se que ao fim das 52 h ainda não é atingida a temperatura de 91°C na simulação. Esta situação poderá ser justificada pela quantidade recolhida de destilado ao fim das 52h. Na Tabela 4. 21 são apresentadas as quantidades obtidas das correntes de alimentação, de destilado e de resíduo ao fim das 52 h de funcionamento, para o ensaio realizado na torre e na simulação, bem como a composição final do destilado obtido pela simulação.

Tabela 4. 21 - Quantidades obtidas das correntes de alimentação, de destilado e de resíduo e composição final do destilado obtido pela simulação ao fim das 52 h de funcionamento, para o ensaio realizado na torre e na simulação

	Torre de retificação	Simulação (com queda de pressão de 0,3 bar)
Alimentação (kg)	$3,5 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$
Destilado (kg)	$3,1 \times 10^4$	$2,7 \times 10^4$
Resíduo (kg)	$3,9 \times 10^3$	$6,1 \times 10^3$
Composição do destilado		
Metanol		1
Água		$1,3 \times 10^{-10}$
Glicerina		$1,4 \times 10^{-20}$
Oleato de metilo		$3,7 \times 10^{-21}$

Como se pode analisar na Tabela 4. 21, a quantidade de destilado recolhido na simulação, ao fim das 52 h de funcionamento, é inferior à quantidade obtida no ensaio realizado à torre de retificação. A quantidade de destilado obtido na simulação depende do controlo existente, bem como da gama em que opera, sendo que o caudal máximo de destilado utilizado na simulação é de 517 kg/h (ver tabela A.16 do anexo A.8). Ao fim das 52 h obtém-se, portanto, $2,7 \times 10^4$ kg de destilado. Contudo, este caudal máximo utilizado corresponde ao caudal máximo fornecido pelo fabricante da coluna e não ao caudal máximo utilizado pela empresa, pois sabe-se, por levantamento das condições operatórias da torre, que o caudal médio obtido é 588 kg/h. Sendo assim, a utilização do caudal máximo de 517 kg/h compromete a quantidade que realmente se pode obter de destilado na simulação.

Esta limitação verificada no caudal da corrente de destilado condiciona também os caudais das correntes da alimentação e do óleo térmico, embora nesta simulação estes se encontrem dentro das gamas fornecidas pelo fabricante para definir os controlos existentes e que, atualmente, podem estar a ser manipuladas.

Da Figura 4. 58 à Figura 4. 60 são apresentados os gráficos que evidenciam o histórico das temperaturas na coluna ao longo do tempo, para os ensaios realizados na torre e na simulação admitindo uma queda de pressão de 0,3 bar. Os dados obtidos na torre de retificação e na simulação podem ser consultados na tabela A.7 do anexo A.3 e na tabela A.17 do anexo A.8, respetivamente.

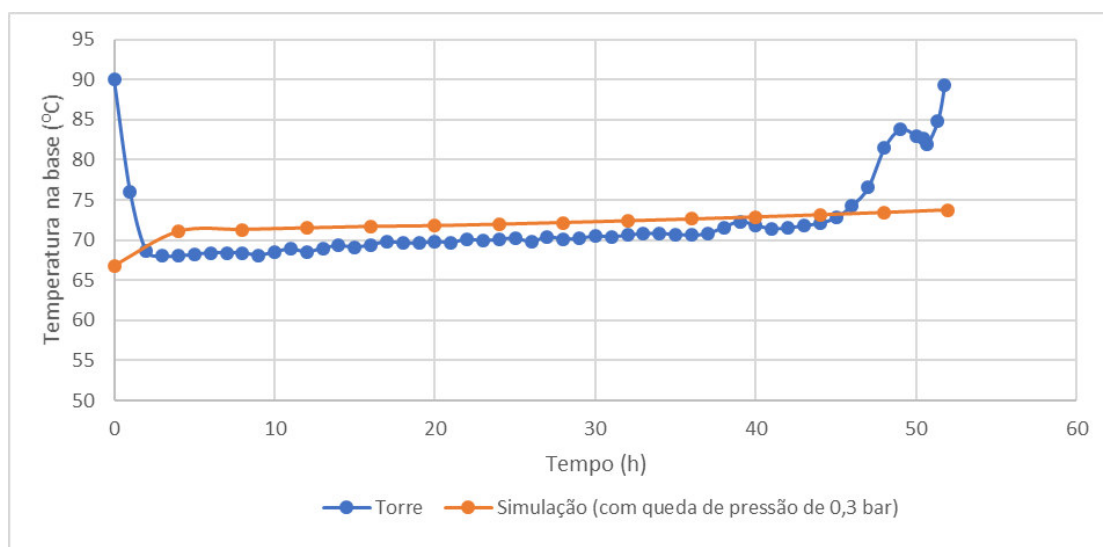


Figura 4. 58 - Gráfico que representa o histórico da temperatura na base (°C) ao longo do tempo de duração da partida, na torre e na simulação

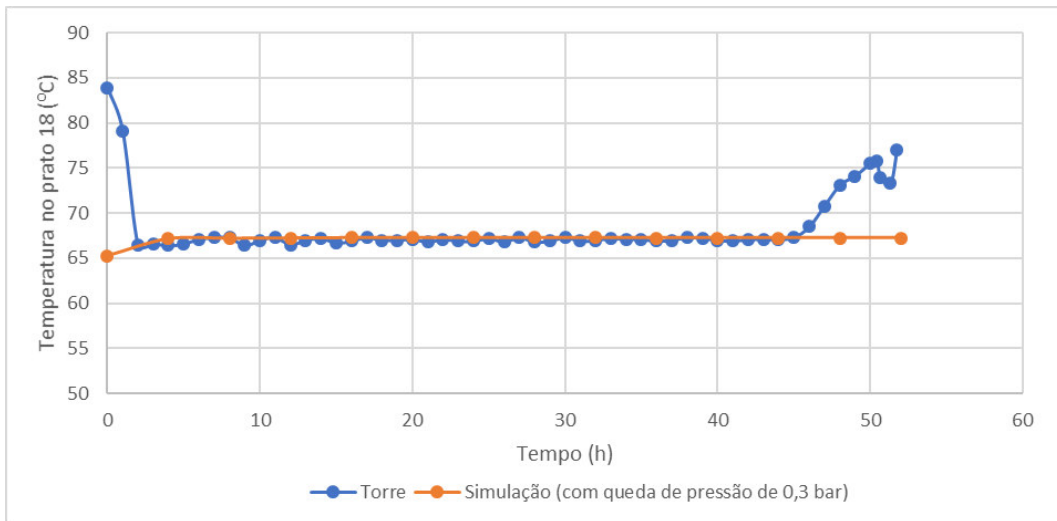


Figura 4. 59 - Gráfico representa o histórico da temperatura no prato 18 (°C) ao longo do tempo de duração da partida, na torre e na simulação

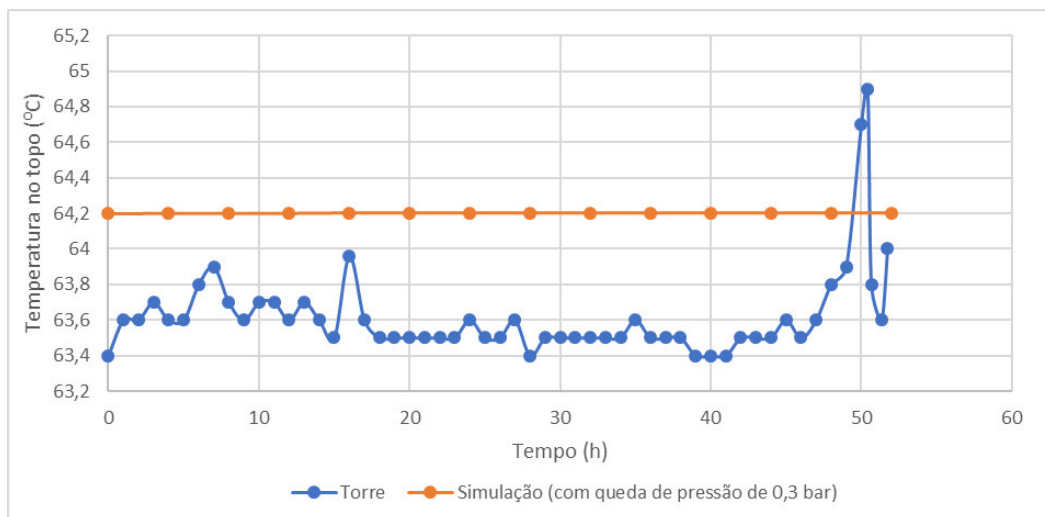


Figura 4. 60 - Gráfico que representa o histórico da temperatura no topo (°C) ao longo do tempo de duração da partida, na torre e na simulação

Na análise efetuada da Figura 4. 58 à Figura 4. 60, verifica-se que a diferença encontrada não é muito significativa, os resultados obtidos pela simulação não se encontram muito diferentes dos resultados obtidos na torre, à exceção da temperatura no topo da coluna. Apesar de a pressão no topo da coluna ser de 1 atm, tanto na torre como na simulação, e sabendo que a composição obtida na simulação ser muito próxima da real, a temperatura obtida na torre é inferior à obtida pela simulação. Seria de esperar que, nas condições referidas, a temperatura de ebulição da corrente no topo fosse de 64,7°C (temperatura do metanol puro). Uma temperatura mais baixa só é justificável se a pressão for inferior a 1 atm,

o que poderá acontecer na realidade uma vez que a condensação do destilado a jusante pode provocar uma ligeira depressão no topo da coluna, o que não se verifica na simulação.

Tendo em conta todas as limitações encontradas, pode-se aferir que o “caminho” mais adequado, com o objetivo de simular a torre de retificação, será o apresentado. Contudo dever-se-ia explorar mais a simulação, em termos dos valores dos set-points das variáveis controladas e das gamas fornecidas para as variáveis manipuladas, com o fim de obter resultados mais representativos do funcionamento real da torre de retificação. Dever-se-ia também efetuar um estudo onde se manipulariam as características dos pratos para tentar obter perdas de carga na coluna inferiores, semelhantes às obtidas na torre de destilação, e com isso obter taxas de vaporização maiores e quantidades de destilado e de alimentação admitida à coluna semelhantes às reais num tempo próximo das 52h.

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O objetivo do estudo realizado nesta dissertação, que consistiu na simulação e determinação de condições operatórias que conduzissem à melhoria do processo de destilação do metanol proveniente do processo de produção de biodiesel, foi conseguido, ainda que com algumas limitações encontradas. O processo de destilação abordado trata de uma coluna de destilação, projetada para retificar metanol utilizado no processo do biodiesel, constituída por 32 pratos, por um reebulidor e um condensador. A coluna apresenta uma corrente de alimentação, uma corrente de destilado e um resíduo final sendo o modo de funcionamento, por partidas. É uma destilação com andares de equilíbrio, em estado não estacionário, em que não existe uma corrente de produto de cauda e em que a alimentação contínua é introduzida no reebulidor. Para cumprir com o objetivo do estudo, efetuaram-se várias etapas, como um levantamento das condições operatórias da coluna de destilação, caracterização das correntes do processo, de alimentação e de destilado, e do resíduo final assim como estudos da melhoria do modo de funcionamento do mesmo.

Relativamente à melhoria do processo de destilação, que consistiu em melhorar o modo de funcionamento da torre com o objetivo de minimizar custos, quer no consumo de energia térmica quer no tratamento dos resíduos resultantes do funcionamento da torre, procedeu-se a um estudo do tratamento destes resíduos de forma a recuperar o metanol residual, através de uma etapa de evaporação. Para tal, foram efetuados dois testes: recuperação do metanol residual no reebulidor, após o esgotamento normal de um lote, situação atual, e recuperação do metanol residual, após uma antecipação do esgotamento de um lote, definido pela obtenção de uma temperatura no reebulidor de 78°C, temperatura esta a partir da qual o caudal de destilado desce para valores inferiores a 700 L/h. Para o primeiro teste, com esgotamento normal, obteve-se uma redução de custos, entre as condições antes e após recuperação do metanol por evaporação, de 30% e para o segundo teste, por comparação com um esgotamento normal, obteve-se uma redução de 34%. Analisando os dois testes verifica-se ser viável a recuperação do metanol residual após a antecipação do esgotamento da torre.

Para as simulações usou-se o simulador Aspen Plus e conseguiu-se com o modelo de operação BatchSep definir o “caminho” mais adequado para simular o processo de destilação envolvido na recuperação do metanol proveniente do processo de produção do biodiesel.

Por falta de informação acerca das especificações internas da torre, nomeadamente dos pratos, foram admitidos dados na simulação que provocaram perdas de carga mais elevadas na coluna (0,3 bar) do que as verificadas na torre de retificação real (65 mbar). A elevada perda de carga obtida provocou uma diminuição da taxa de vaporização, um aumento de temperaturas na coluna e uma diminuição do caudal de destilado, sendo por consequência necessário um tempo muitíssimo elevado para que fosse atingida a quantidade de destilado obtida ao fim das 52 h de funcionamento real.

Admitindo no controlo uma perda de carga mais elevada na coluna (0,3 bar), de forma a que não houvesse esse constrangimento, já foi possível aproximar os resultados da simulação aos resultados obtidos na realidade. Assim a quantidade de destilado obtida na simulação, ao fim de 52h, foi inferior em 13% relativamente à quantidade obtida na realidade, sendo a composição do destilado de 100% em metanol e na coluna real 99,9%.

Verificou-se nesta simulação que o caudal de destilado foi limitado pelo valor máximo da gama definida pelo fabricante para esta variável. Dado que o caudal de destilado obtido na realidade é superior ao máximo da referida gama será importante fazer nova simulação alargando essa gama de modo a abranger o valor do caudal real de funcionamento da torre.

Como sugestão para trabalhos futuros, dever-se-á explorar mais a simulação, jogando com os valores das gamas das variáveis manipuladas tendo em conta a realidade atual de funcionamento da torre de retificação e alterando as especificações internas da geometria dos pratos da coluna, para se alcançar resultados mais representativos do funcionamento real da torre de retificação. Sugere-se ainda que, com a simulação validada, se proceda à otimização do seu funcionamento e se implemente a unidade de evaporação para a recuperação do metanol residual, modelo que representará o modo de funcionamento da unidade de recuperação do metanol na Biopordiesel, S.A.

Bibliografia

- [1] Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J. 2005. *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press.
- [2] A Part of Cooperative Extension System. "Methoxide Catalysts in Biodiesel Production". <http://articles.extension.org/pages/26615/methoxide-catalysts-in-biodiesel-production> (acedido em 13 de março de 2017)
- [3] A Part of Cooperative Extension System. "Processing Oilseeds and Oil for Biodiesel Production". <http://articles.extension.org/pages/26628/processing-oilseeds-and-oil-for-biodiesel-production> (acedido em 13 de março de 2017)
- [4] Azevedo, E.G et Alves, A.M 2009. *Coleção Ensino da Ciência e da Tecnologia: Engenharia de processo de Separação*. IST PRESS, 878pp.
- [5] Rousseau, R.W 1987. *Handbook of Separation Process Technology*. John Wiley & Sons, Inc, 995pp.
- [6] Crispim, A. *Capítulo I: Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica*. Coletânea de apontamentos fornecidos na unidade curricular *Termodinâmica Aplicada*.
- [7] Crispim, A; Pimenta, T. *Capítulo V: Energia de Gibbs e Equilíbrio Químico*. Coletânea de apontamentos fornecidos na unidade curricular *Química, Física e Termodinâmica 2*.
- [8] *Capítulo IV: Termodinâmica das misturas*. Coletânea de apontamentos fornecidos na unidade curricular *Termodinâmica Aplicada*.
- [9] *Capítulo V: Equilíbrio de Fases*. Coletânea de apontamentos fornecidos na unidade curricular *Termodinâmica Aplicada*.
- [10] Perry, R.H; Green, D.W; Maloney, J.O. 1997. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. McGraw-Hill
- [11] Ribeiro, M.M; Silva, P.C 2012. *Destilação*. Coletânea de apontamentos fornecidos na unidade curricular *Processos de Separação*.
- [12] STELLEP – Produção de Pellets, S.A, 2014. <http://stellep.pt/#/producao/intro> (acedido em 23 de junho de 2017)
- [13] Vaxasoftware, 2017. <http://www.vaxasoftware.com/> (acedido em 24 de julho de 2017)
- [14] Dzmitry H. Z.; Sergey P. V., *Thermodynamics of biodiesel: combustion experiments in the standard conditions and adjusting of calorific values for the practically relevant range (273 to 373) K and (1 to 200) bar*, Journal of the Brazilian Chemical Society. Print version ISSN 0103-5053.

Anexos

Anexo A – Tratamento de dados necessários e apresentação de dados obtidos

Anexo A.1 – Ajuste de dados obtidos na literatura

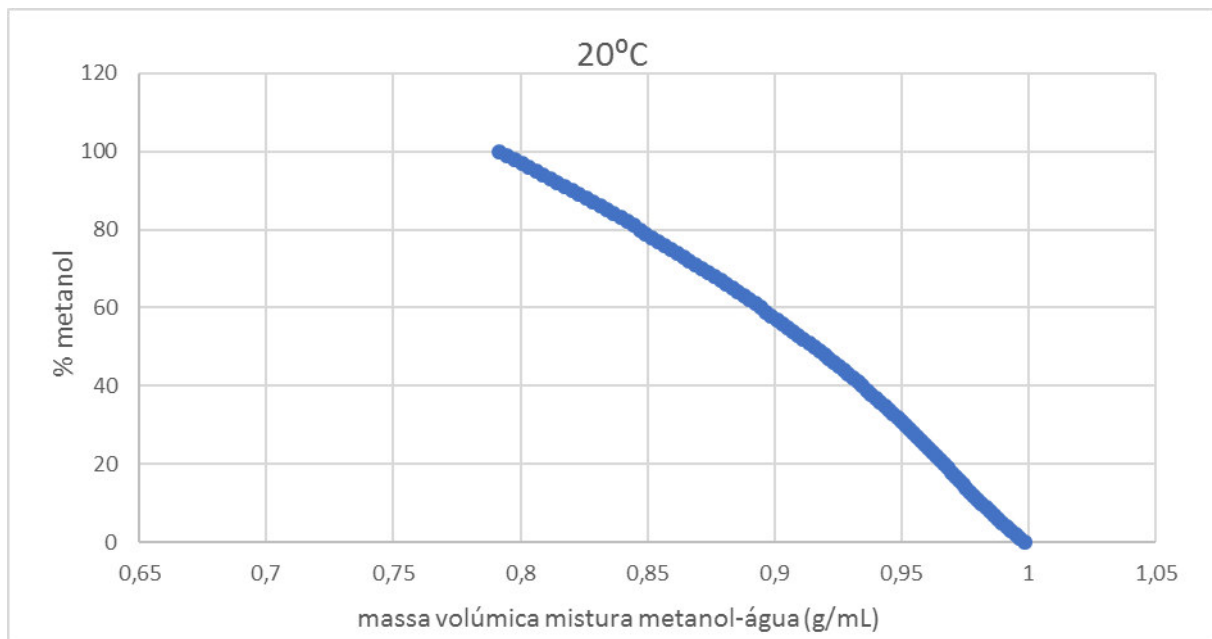


Figura A. 1 - Gráfico do ajuste dos valores da massa volúmica para misturas de metanol-água em função da %metanol na mistura, para 20°C

A equação resultante do ajuste que permite determinar a composição em metanol numa mistura metanol-água em função da massa volúmica, à temperatura de 20°C, é representada pela equação A.1.

$$\%_{metanol} = 21267\rho^4 - 78659\rho^3 + 107802\rho^2 - 6539393\rho + 14981$$

$$R^2 = 0,9999$$

Equação A. 1

Anexo A.2 – Dados obtidos na determinação da composição das amostras recolhidas da torre

Tabela A. 1 - Caracterização das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final do lote 15 de março de 2017

Lote 15 de março de 2017

Dia	Hora	% metanol (alimentação)		% água (alimentação)		% resíduo (orgânicos na alimentação)	% metanol no destilado da torre
		% metanol	% água	% metanol	% água		
15	0	85,2	1,4	8,4	0,0		
	3	85,6	6,1	1,4	99,7		
	6	88,2	2,1	4,6	99,6		
	9	90,2	0,97	2,6	99,6		
16	12	89,8	3,3	0,33	99,5		
	15	84,6	1,3	7,0	99,4		
	18	90,4	0,74	4,7	99,4		
	21	83,4	6,2	2,8	99,5		
	24	87,9	4,9	2,3	99,3		
	27	89,7	3,1	0,84	99,3		
	30	87,1	2,1	6,9	99,3		
	33	85,7	4,5	5,0	99,3		
17	36	86,5	2,1	6,6	99,2		
	39	86,0	1,4	6,5	99,1		
	42	87,0	4,4	1,2	99,2		
	45	70,8	4,8	17,1	99,1		
	48	86,4	1,5	6,6	99,1		
média		86,2	3,0	5,0	99,4		
Resíduo final (amostra)	Fase mais densa			Fase menos densa			
	% metanol	% água	% resíduo (orgânicos)	% metanol	% água	% resíduo (orgânicos)	
Resíduo final (Torre)	3,56	47,2	44,76	100% resíduo orgânico			

Tabela A. 2 - Caracterização das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final do lote 10 de abril de 2017

Lote 10 de abril de 2017

Dia	Hora	% metanol (alimentação)		% água (alimentação)		% resíduo (orgânicos na alimentação)	% metanol no destilado da torre
10	0	83,6		3,2		8,5	0,0
	6,18	83,0		2,3		9,5	99,99
11	11,18	84,5		1,9		8,4	99,95
	16,18	86,1		1,3		6,6	99,9
	21,18	84,3		2,1		8,2	99,9
	26,18	84,0		6,0		3,9	99,9
12	30,85	82,9		9,0		2,2	99,8
	35,85	82,0		4,0		9,6	99,5
média		83,8		3,7		7,1	99,9
Resíduo final (amostra)	Fase mais densa			Fase menos densa			
	% metanol	% água	% resíduo (orgânicos)	% metanol	% água	% resíduo (orgânicos)	
	7,7	73,3	14,0	100% resíduo orgânico			
Resíduo final (Torre)	7,4	70,3	17,6				

Anexo A.2.1 – Dados obtidos na nova determinação da composição das amostras recolhidas da torre

Tabela A. 3 – Caracterização das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final do lote 15 de março de 2017, tendo em conta as hipóteses apresentadas no capítulo 4.1.1

Lote 15 de março de 2017

Dia	Duração (h)	% metanol (alimentação)		% água (alimentação)		% resíduo (orgânicos na alimentação)	% metanol no destilado da torre
		% metanol	% água	% metanol	% água		
15	0	90,1	1,5	8,4	0,0		
	3	92,1	6,5	1,4	99,7		
	6	93,2	2,3	4,6	99,6		
	9	96,4	1,0	2,6	99,6		
16	12	96,1	3,6	0,33	99,5		
	15	91,7	1,4	7,0	99,4		
	18	94,5	0,76	4,7	99,4		
	21	90,5	6,7	2,8	99,5		
	24	92,5	5,2	2,3	99,3		
	27	95,8	3,4	0,84	99,3		
	30	90,9	2,2	6,9	99,3		
	33	89,7	4,5	5,8	99,3		
17	36	90,6	2,4	7,0	99,2		
	39	93,0	1,2	5,8	99,1		
	42	94,0	4,8	1,2	99,2		
	45	77,6	5,3	17,1	99,1		
	48	91,9	1,6	6,6	99,1		
média		91,8	3,2	5,0	99,4		
Resíduo final (amostra)	Fase mais densa			Fase menos densa			
	% metanol	% água	% resíduo (orgânicos)	% metanol	% água	% resíduo (orgânicos)	
Resíduo final (Torre)	6,2	82,5	11,3	100% resíduo orgânico			
	3,9	51,4	44,8				

Tabela A. 4 – Caracterização das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final do lote 10 de abril de 2017, tendo em conta as hipóteses apresentadas no capítulo 4.1.1

Lote 10 de abril de 2017

Dia	Duração(h)	% metanol (alimentação)	% água (alimentação)	% resíduo (orgânicos na alimentação)	% metanol no destilado da torre
10	0	88,2	3,4	8,5	0,0
	6,18	88,1	2,4	9,5	99,9
11	11,18	89,6	2,1	8,4	99,95
	16,18	92,1	1,3	6,6	99,9
	21,18	89,7	2,2	8,2	99,9
	26,18	89,7	6,5	3,9	99,9
12	30,85	88,2	9,6	2,2	99,8
	35,85	86,2	4,2	9,6	99,5
média		89,0	4,0	7,1	99,9

Resíduo final (amostra)	Fase mais densa			Fase menos densa		
	% metanol	% água	% resíduo (orgânicos)	% metanol	% água	% resíduo (orgânicos)
		8,1	77,9	14,0	100% resíduo orgânico	
Resíduo final (Torre)	7,8	74,6	17,6			

Tabela A. 5 - Caracterização das amostras da alimentação, do destilado e do resíduo final do lote 26 de maio de 2017

Lote 26 de maio de 2017

Dia	Duração (h)	% metanol (alimentação)		% água (alimentação)		% resíduo (orgânicos na alimentação)	% metanol no destilado da torre
26	0	93,4		0,6		6,0	0
	3			-			99,8
	6			-			99,9
	8	92,0		1,4		6,5	-
	9			-			99,99
	12			-			99,96
27	15			-			99,95
	16	93,5		0,9		5,5	-
	18			-			99,99
	21			-			99,99
	24	91,0		5,5		3,6	99,98
	27,17			-			99,99
	30,42			-			99,99
	32,42	93,8		3,9		2,3	-
	33,42			-			99,98
	36,33			-			99,95
28	39,33			-			99,89
	40,33	87,5		5,6		6,9	-
	42,5			-			99,95
média		91,9		3,0		5,1	99,95
Resíduo final (amostra)	Fase mais densa			Fase menos densa			
	% metanol	% água	% resíduo (orgânicos)	% metanol	% água	% resíduo (orgânicos)	
Resíduo final (Torre)	43,1	48,7	8,2	100% resíduo orgânico			
	31,5	35,6	33,0				

Anexo A.3 – Dados obtidos no levantamento das condições de operação da torre

Tabela A. 6 - Dados obtidos do levantamento, necessários para realizar os balanços materiais à torre, para ambos os lotes

Lote 15 de março de 2017					Lote 10 de abril de 2017				
V inicial TK25 (m ³)	V final TK25 (m ³)	Nível na torre antes de vaziar o esgotamento (m)	V total adicionado de metanol (Glicerinas) (m ³)	V total adicionado de metanol (Produção) (m ³)	V inicial TK25 (m ³)	V final TK25 (m ³)	Nível na torre antes de vaziar o esgotamento (m)	V total adicionado de metanol (Glicerinas) (m ³)	V total adicionado de metanol (Produção) (m ³)
24,57	22,3	0,96	7,2	16	26,6	21,3	1,1	3,2	13,5
Lote 26 de maio de 2017									
V inicial TK25 (m ³)	V final TK25 (m ³)	Nível na torre antes de vaziar o esgotamento (m)	V total adicionado de metanol (Glicerinas) (m ³)	V total adicionado de metanol (Produção) (m ³)					
50,6	52,8	1,22	9,9	29,25					

Tabela A. 7 - Dados das condições de operação da torre, durante o funcionamento do lote de 15 de março de 2017

Duração (h)	T média alimentação (° C)	T reebulidor (° C)	T base (° C)	T meio (° C)	T topo (° C)	Pressão relativa base (mbar)	Caudal Destilado (L/h)	T média Destilado (° C)	% abertura válvula Destilado	Nível (m)	% abertura válvula óleo térmico
0	25,17	24,8	90	83,9	63,4	9,3	0	51,03	0	1,2	11,8
1		67,7	76	79,1	63,6	66,1	0		0	1,27	24,8
2		69,1	68,6	66,5	63,6	64,6	851,7		35	1,22	28,7
3		69,7	68	66,6	63,7	66,9	891,8		35	1,1	28,2
4		70	68	66,4	63,6	66,3	872,5		35	1,14	28,2

5	70	68,2	66,6	63,6	65,8	881	35	1,19	28,3
6	70,1	68,4	67,1	63,8	65,6	880	34,8	1,27	28
7	70,1	68,4	67,3	63,9	67,9	805,1	30,9	1,3	27,2
8	70,1	68,4	67,3	63,7	68,7	681,7	21,7	1,35	26
9	70,2	68,1	66,4	63,6	65,8	700	25,4	1,34	26,6
10	70,5	68,5	67	63,7	64,4	856	35	1,31	27,9
11	70,9	68,9	67,3	63,7	65,5	738	26,9	1,27	27,2
12	71,2	68,5	66,5	63,6	68,9	802,5	30,9	1,26	27,4
13	71,4	69	67	63,7	67,2	868,9	35	1,22	26,3
14	71,9	69,3	67,2	63,6	66,4	788,7	28,3	1,19	28,1
15	72,1	69,1	66,7	63,5	65,4	799	29,4	1,17	28,9
16	72,5	69,4	66,9	63,96	64,8	843,6	32,6	1,14	29,4
17	72,9	69,8	67,3	63,6	64,6	805,3	28,7	1,14	29,1
18	73,2	69,6	67	63,5	65,8	737,6	25,5	1,14	29,4
19	73,3	69,6	67	63,5	67,5	730,1	25,7	1,15	28,8
20	73,4	69,8	67,1	63,5	65,6	743	25,5	1,16	29,1
21	73,7	69,7	66,8	63,5	67,8	755,7	25,7	1,18	28,8
22	74	70,1	67,1	63,5	65,1	774,9	27,7	1,19	29,1
23	74,1	69,9	66,9	63,5	64,8	718,8	23,1	1,19	28,9
24	74,1	70,1	66,9	63,6	65,6	827,9	31	1,21	28,6
25	74,3	70,2	67,2	63,5	65,4	788,9	27	1,22	28,7
26	74,3	69,8	66,8	63,5	65,9	779,4	27,1	1,24	28,8
27	74,4	70,4	67,3	63,6	70,4	790,2	29,5	1,25	28,5
28	74,7	70,1	66,8	63,4	66,3	715,2	25,1	1,26	28,5
29	74,8	70,2	66,9	63,5	66,2	805,4	29,2	1,27	28,3
30	75,1	70,5	67,3	63,5	65,9	754,1	26,3	1,26	28
31	75,4	70,4	66,9	63,5	67,1	725	24,9	1,26	28,4
32	75,7	70,6	67	63,5	67	747,4	27,3	1,26	28,4
33	75,9	70,8	67,2	63,5	65,9	732,3	23,2	1,27	28,3
34	75,9	70,8	67,1	63,5	66	721,5	24	1,28	28,3

35		75,9	70,7	67,1	63,6	66,1	730,7		24,8	1,31	28,5
36		76	70,6	66,9	63,5	65,2	695,1		22,8	1,33	28,3
37		76,7	70,8	67	63,5	66	725,3		25,2	1,29	28,5
38		78,6	71,6	67,3	63,5	65,5	696,6		21,2	1,2	29,3
39		79,8	72,3	67,2	63,4	71,7	664,7		20	1,18	28,2
40		78,4	71,8	67	63,4	65	635,3		20	1,25	29,6
41		77,7	71,4	66,9	63,4	65,3	641,7		20,7	1,29	29,5
42		78,3	71,5	67,1	63,5	66,4	690		23,1	1,27	29,2
43		79,4	71,8	67,1	63,5	66,3	635,9		20	1,25	29,5
44		80	72,1	67,1	63,5	64,5	665		20	1,24	29,6
45		81,3	72,8	67,3	63,6	67	663,3		20	1,22	29,5
46		82,7	74,3	68,5	63,5	66,4	682,7		20	1,19	29,2
47		84,1	76,6	70,8	63,6	66,2	695		20	1,17	29,3
48		84,9	81,5	73,1	63,8	65,6	690,7		20	1,14	29,2
49		85	83,8	74,1	63,9	65,8	663,7		20	1,14	29,2
50		83,9	83	75,5	64,7	65,3	668,3		20	1,17	29,2
50,42		83,5	82,7	75,8	64,9	66,1	684,6		20	1,18	28,1
50,67		83,3	82	73,9	63,8	63,8	514,2		10	1,18	27,3
51,33		88	84,9	73,3	63,6	66,2	591,6		16	1,12	28,5
51,75		91	89,3	77	64	44,7	0		0	0,98	0
<i>média</i>					63,64						

Tabela A. 8 - Dados das condições de operação da torre, durante o funcionamento do lote de 10 de abril de 2017

<i>Duração (h)</i>	T média alimentação (° C)	T reebulidor (° C)	T base (° C)	T meio (° C)	T topo (° C)	Pressão relativa base (mbar)	Caudal Destilado (L/h)	T média Destilado (° C)	% abertura válvula Destilado	Nível (m)	% abertura válvula óleo térmico
0	25,17	31,2	81,3	73,6	49,5	-1,2	0	51,03	0	1	0

1,33		67,7	74,4	74,7	65,3	66,1	580,9		18,5	0,95	26,9
2,42		68,2	71,8	69,8	63,7	48,8	460,5		10	0,9	30
3,03		68,1	69,6	69,8	64,9	35,9	0		0	0,87	30
4,18		69,2	67,8	65,2	63,5	66,5	496,3		12	0,96	27,5
5,18		69,8	66,5	65,3	63,5	67,5	806,8		35	1	28,2
6,18		70	66,8	65,5	63,5	66,1	803,3		35	1,02	28,2
7,18		70,2	67	65,6	63,5	67,9	841,3		35	1,05	29
8,18		70	67,2	65,7	63,5	64,3	801,9		35	1,2	28,1
9,18		69,9	67,6	66,2	63,5	70,6	793,4		35	1,31	27
10,18		70,3	68	66,5	63,6	64,8	803		35	1,22	27,9
11,18		70,8	68	66,2	63,5	66,3	864,6		35	1,12	28,3
12,18		71,2	68,2	66,2	63,5	64,6	835,1		35	1,08	28,9
13,18		71,5	68,5	66,3	63,5	66,5	836,2		35	1,08	29,2
14,18		71,8	68,8	66,5	63,5	66,3	884,9		35	1,09	29
15,18		72,1	69,1	66,7	63,5	66,9	841,5		35	1,09	28,8
16,18		72,5	69,4	66,9	63,6	65,7	879		35	1,08	28,8
17,18		72,8	69,3	66,8	63,6	68,2	766,9		30	1,07	29
18,18		72,9	69,1	66,4	63,6	65,6	769,9		30	1,08	30
19,18		73,2	69,1	66,3	63,6	65,9	762,5		30	1,08	29,5
20,18		73,8	69,3	66,3	63,6	66,1	769,4		30	1,07	29,8
21,18		74,4	69,6	66,4	63,5	66,5	757,9		30	1,06	29,5
22,18		75,1	69,8	66,5	63,5	66,9	768,9		30	1,06	29,4
23,18		75,5	70,1	66,7	63,6	66,4	755,4		30	1,05	28,7
24,18		76,8	70,8	67,1	63,6	65,4	707,7		28,5	1,05	28,9
25,18		76,8	71,1	67,3	63,6	66,4	752,8		28,2	1,05	28,9
26,18		76,7	70,9	66,8	63,6	63,1	758,8		27,1	1,08	30
26,85		76,8	70,7	66,6	63,6	63,1	724,6		26,8	1,1	29,4
27,85		76,8	70,6	66,5	63,5	63,1	707,7		26,4	1,13	28,4
28,85		77,1	71,2	67,2	63,5	65,4	660,8		23	1,14	29,4
29,85		77,4	71,1	66,9	63,5	67,1	650,3		22,8	1,14	28,8

30,85		77,8	71,3	66,9	63,6	65,8	757,9		27,5	1,15	28,8
31,85		78,5	71,7	67,2	63,5	66,4	661,4		22,1	1,15	28,7
32,85		79,2	71,9	66,9	63,5	65,3	712,2		24,8	1,16	28,7
33,85		80,3	72,5	67,1	63,5	65,6	628,7		20,7	1,17	28,6
34,85		80,9	72,5	66,9	63,5	65,2	643,6		20,9	1,18	29
35,85		81,1	72,9	67,2	63,4	67,1	623,3		19,8	1,21	28,7
36,85		79,9	72,4	66,8	63,5	66,2	646,8		21	1,26	28,4
37,85		80,5	72,4	67,1	63,6	66,1	671,6		22,8	1,24	28,5
38,85		83,6	73,6	67,3	63,5	66,9	592,5		16,9	1,18	28,7
39,2		87,6	73,1	65	47	-1,2	0		0	1,06	0
<i>média</i>					63,2						

Tabela A. 9 - Dados das condições de operação da torre, durante o funcionamento do lote de 26 de maio de 2017

Duração (h)	T média alimentação (° C)	T reebulidor (° C)	T base (° C)	T meio (° C)	T topo (° C)	Pressão relativa base (mbar)	Caudal Destilado (L/h)	T média Destilado (° C)	% abertura válvula Destilado	Nível (m)	% abertura válvula óleo térmico
0	23,98	27,5	76,6	65,2	61,9	-1,2	0	48,65	0	1,3	20
1		67,4	65,5	64,5	63,4	70,5	923,7		35	1,26	20,8
2		67,8	66,2	65,2	63,5	65,5	912,4		35	1,08	23,1
3		67,6	66	65,3	63,4	67,3	931,8		35	1,27	23,4
4		67,5	65,8	65,7	64,8	63,8	917,3		35	1,48	19,3
5		67,4	65,7	65,7	64,9	66,8	922,8		35	1,47	19,6
6		67,7	66,3	66,1	63,8	72,6	751,7		24,3	1,29	21,8
7		67,9	66,5	66,1	63,6	66,3	734,8		22,7	1,27	22,9
8		68,3	66,4	65,4	63,3	64,6	915,2		35	1,23	24,2
9		68,8	66,9	66	63,5	66,9	926,3		35	1,17	22,7
10		68,9	67,2	66,5	63,6	68	831,8		29,6	1,19	23,6
11		68,9	67,2	66,4	63,5	67,6	652,3		17,1	1,32	21
12		69,1	67,5	66,7	63,8	65,5	956,5		35	1,25	22,6
13		69,5	67,8	66,8	63,4	66	720,3		21,7	1,16	22,9
14	69,5	67,8	66,5	63,5	65	983	35	1,2	24,1		

15	69,7	68,1	67,4	64	67,3	904	32,2	1,28	23,2
16	69,8	68,2	67,5	63,8	67	683	19,7	1,33	23,2
17	69,7	67,9	66,5	63,4	64,1	647	17,8	1,36	23,8
18	70,2	68,2	66,7	63,5	67,1	886	31,1	1,29	24,3
19	71,1	69	67,5	63,6	66,7	750,9	23,7	1,19	22,8
20	71,6	68,9	66,7	63,4	65,3	706	20,9	1,16	23,2
21	72	69,2	66,9	63,5	65	911	24	1,1	24
22	72,9	70	67,6	63,5	65,8	696	19,9	1,03	23,4
23	71,8	69	66,7	63,4	67,9	763,2	22,5	1,25	23,3
24	71,5	69,2	67,5	63,5	65,3	613,7	14,1	1,34	22,3
25	72	68,6	66,3	63,3	68,1	714,7	19	1,28	22,8
26	72,4	69,5	67,1	63,4	66,9	868,2	26,5	1,22	23,4
27,17	73,5	69,7	66,9	63,4	65,5	713,4	19,2	1,12	24,6
28,33	74,1	70,3	67	63,4	66,6	846,6	27	1,03	24,9
29,33	72,4	70,2	68,5	63,6	75,3	581,2	11,1	1,39	20,4
30,42	73,2	70,2	68,1	63,6	64,6	659	15,3	1,26	23,7
31,42	73	70,2	68,4	63,5	65,7	659	15	1,3	23,1
32,42	73,1	70,2	68,1	63,5	67,9	740,7	20,4	1,3	22,4
33,42	74	71,2	68,7	63,7	66,5	763	19,1	1,17	24
34,42	74,6	70,8	68	63,5	66,1	733,7	19,2	1,09	24,6
35,5	75	71,6	68,7	63,6	67,1	669,7	15	1,1	24,2
36,33	75,6	71,2	68,3	63,4	66,4	658,2	15	1,11	24
37,33	76,2	71,5	68,6	63,6	65,6	897	25,4	1,14	25,1
38,33	77	71,9	68,7	63,5	66,9	680	15	1,14	24,1
39,33	77,3	71,7	68,3	63,4	66	688	15	1,16	25,8
40,33	77,4	71,5	68	63,4	65,1	858	25,4	1,18	25,3
41,5	77,6	71,7	68,2	63,4	66	687	15,1	1,2	23,8
42,5	77,7	71,8	68,3	63,4	66	867	25,1	1,22	24,7
43	78,4	71,9	68	63,4	67	752	20,3	1,22	24,2
<i>média</i>				63,53					

Anexo A.4 – Estimativa dos calores específicos dos componentes

Os calores específicos da água, do metanol e do biodiesel são determinados à temperatura média entre a temperatura da corrente em questão e a temperatura do estado de referência. O calor específico do metanol é dado pela equação A.2 [10] e os calores específicos da água e dos orgânicos (biodiesel) são determinados pelo ajuste de dados obtidos da literatura, através das equações A.3 e A.4 para a água e para os orgânicos, respetivamente.

$$C_p^{metanol}(T_{média} (^{\circ}C)) = 75,86 \times 10^{-3} + 16,83 \times 10^{-5} T_{média} \left(\frac{kJ}{mol K} \right)$$

$$= \frac{75,86 \times 10^{-3} + 16,83 \times 10^{-5} T_{média}}{32,04} \times 10^3 \left(\frac{kJ}{kg K} \right)$$

Equação A. 2

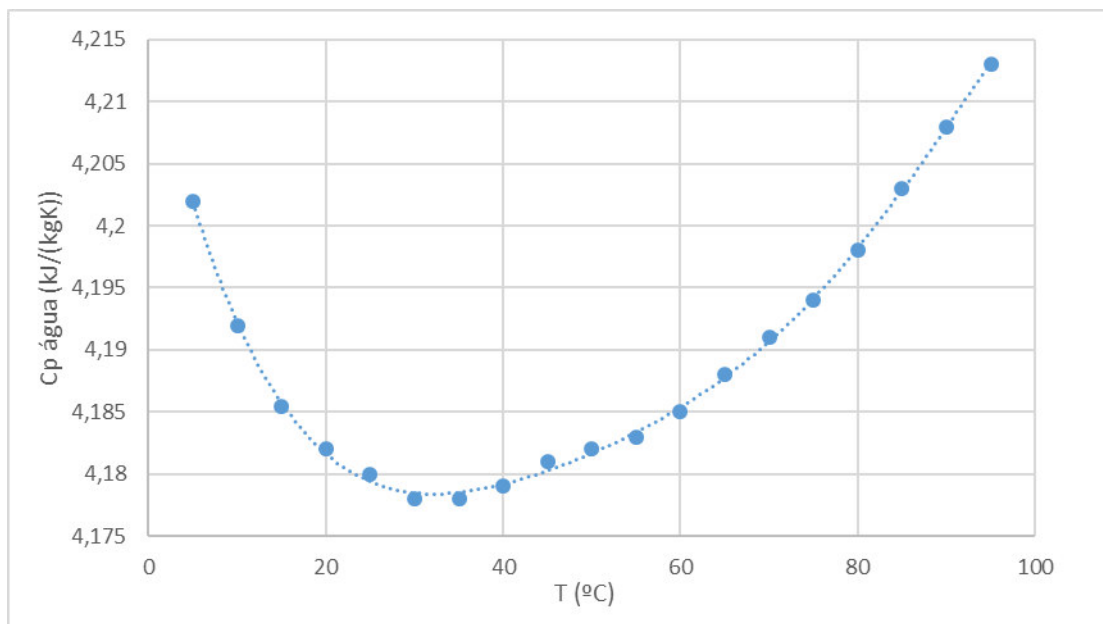


Figura A. 2 - Gráfico do ajuste dos valores dos calores específicos da água em função da temperatura [13]

$$Cp(T_{média}) = -4 \times 10^{-13} \times T_{média}^6 + 7 \times 10^{-11} \times T_{média}^5 + 2 \times 10^{-9} \times T_{média}^4 - 1 \times 10^{-6} \times T_{média}^3 + 9 \times 10^{-5} \times T_{média}^2 - 0,0031 T_{média} + 4,2154$$

Equação A. 3

Relativamente à capacidade calorífica do biodiesel foi considerado que este é apenas constituído pelo éster oleato de metilo, pelo que as capacidades apresentadas a seguir para as duas temperaturas referem-se a este composto.

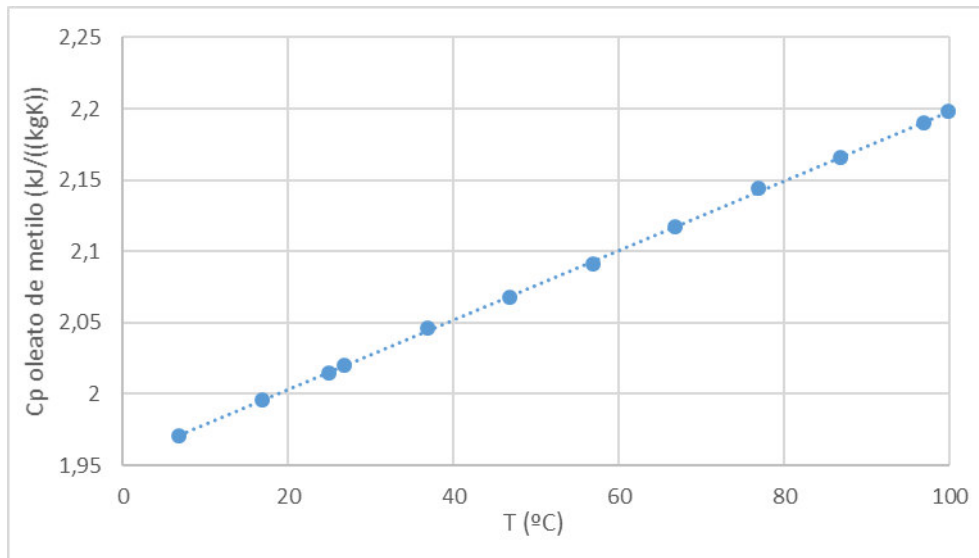


Figura A. 3 - Gráfico do ajuste dos valores dos calores específicos do oleato de metilo em função da temperatura [14]

$$Cp(T_{média}) = 0,0024T_{média} + 1,9545$$

Equação A. 4

As capacidades caloríficas do metanol e da água na corrente de destilado/evaporado, utilizada para determinar a entalpia da corrente da água de arrefecimento, são determinadas pela Equação A. 5 e pela Equação A. 6, respetivamente [10].

$$\int_{T_{antes\ condensador}}^{T_{após\ condensador}} C_p^{metanol} dT = \int_{T_{antes\ condensador}}^{T_{após\ condensador}} (75,86 \times 10^{-3} + 16,83 \times 10^{-5}T) dT \text{ (kJ/mol)}$$

Equação A. 5

$$\int_{T_{antes\ condensador}}^{T_{após\ condensador}} C_p^{água} dT = \int_{T_{antes\ condensador}}^{T_{após\ condensador}} (75,4 \times 10^{-3}) dT \text{ (kJ/mol)}$$

Equação A. 6

Os calores latentes de vaporização do metanol e da água presentes na corrente de destilado/evaporado, utilizada para determinar a entalpia da corrente da água de arrefecimento, correspondem aos calores latentes de vaporização à pressão do topo da torre (1 atm) e do evaporador (0,35 bar). Os calores latentes de vaporização do metanol e da água, a 1 atm, são de $\Delta H_{v(P=1\ atm)}^{metanol} = 1101 \text{ kJ/kg}$ e $\Delta H_{v(P=1\ atm)}^{água} = 2256 \text{ kJ/kg}$ [10]. Os calores

latentes de vaporização do metanol e da água, a 0,35 bar, são de 1147 e 2326,5 kJ/kg, respectivamente [10].

Anexo A.5 – Dados obtidos na determinação da composição das correntes do evaporador

Tabela A. 10 - Caracterização das amostras da alimentação, do evaporado e do resíduo final do evaporador

Ensaio no evaporador

Corrente	Batch 10 de abril			Batch 26 de maio		
	% metanol	% água	% orgânicos	% metanol	% água	% orgânicos
Alimentação	8,7	77,0	14,2	43,1	50,9	6,1
Evaporado	58,8	33,0	8,2	66,4	33,6	0,0
Resíduo final	0,26	80,3	19,5	8,0	77,2	14,8

Anexo A.6 – Dados obtidos no levantamento das condições de operação do evaporador

Tabela A. 11 - Dados das condições de operação do evaporador durante o funcionamento do ensaio - 10 de abril de 2017

Duração (h)	T média alimentação (° C)	T evaporador (° C)	P evaporador (bar)	T evaporado (° C)	T do resíduo final (° C)		
0	18,4	18,4	0,98	18,9	59,8		
0,75		33,1	0,463	19,9			
1,08		34,2	0,368	20,8			
1,42		34,7	0,316	21,4			
1,58		39	0,313	21,8			
1,92		52,7	0,347	23,3			
2,08		56,4	0,365	24,6			
2,50		59,2	0,347	31,3			
3,08		53,4	0,3	33,1			
3,75		56,3	0,438	26,7			
4,75		59,8	0,303	27,4			
<i>média</i>			49,52			25,6	

Tabela A. 12 - Dados das condições de operação do evaporador durante o funcionamento do ensaio - 26 de maio de 2017

<i>Duração (h)</i>	<i>T média alimentação (° C)</i>	<i>T evaporador (° C)</i>	<i>P evaporador (bar)</i>	<i>T evaporado (° C)</i>	<i>T do resíduo final (° C)</i>
0	24,1	27,9	1,037	30,5	54
1,17		35,4	0,96	29,4	
1,5		61,1	0,685	29,7	
1,75		63,3	0,597	30,6	
2,08		48,8	0,34	29,6	
2,17		47,1	0,314	29,9	
2,27		47,3	0,312	30,1	
2,52		47,5	0,31	30,1	
2,93		51,9	0,331	32,5	
3,1		55,8	0,356	36,1	
3,27		57,4	0,388	37,4	
3,52		57,9	0,402	37,6	
3,93		58,8	0,398	37,1	
4,18		56,9	0,375	35,3	
4,6		57,9	0,411	34,6	
4,77		58,3	0,398	34,2	
5,1		55,3	0,346	32,8	
5,35		54	0,321	32,5	
<i>média</i>		53,8		32,91	

Anexo A.7 – Dados obtidos para a simulação

Tabela A. 13 - Caudais de cada componente nas correntes de alimentação

Caudais (kg/h)

<i>Corrente CARGA</i>				<i>Corrente ALMCONT</i>			
<i>metanol</i>	<i>água</i>	<i>glicerina</i>	<i>oleato de metilo</i>	<i>metanol</i>	<i>água</i>	<i>glicerina</i>	<i>Oleato de metilo</i>
7,5x10 ³	1,3x10 ²	7,1x10 ¹	6,4x10 ²	5,3x10 ²	8,8	3,5	3,1x10 ¹
8,4x10³				5,8x10²			

Anexo A.8 – Resultados da simulação

Tabela A. 14 - Dados de temperatura de diferentes zonas da coluna e de pressão obtidos da simulação (PIC set-point= 0,075 bar)

Tempo (h)	Temperatura reebulidor (°C)	Temperatura base (°C)	Temperatura meio (°C)	Temperatura topo (°C)	Pressão base (bar)
0,00	67,85	66,83	65,44	64,53	1,10
5,54	72,45	71,34	67,62	64,53	1,31
11,08	72,57	71,38	67,62	64,53	1,31
16,62	72,69	71,41	67,62	64,53	1,31
22,15	72,80	71,45	67,62	64,53	1,31
27,69	72,90	71,48	67,62	64,53	1,31
33,23	73,00	71,51	67,62	64,53	1,31
38,77	73,10	71,54	67,61	64,53	1,31
44,31	73,19	71,57	67,61	64,53	1,31
49,85	73,27	71,60	67,61	64,53	1,31
55,38	73,36	71,62	67,61	64,53	1,31
60,92	73,44	71,65	67,61	64,53	1,31
66,46	73,51	71,67	67,61	64,53	1,31
72,00	73,59	71,70	67,61	64,53	1,31

Tabela A. 15 - Resultados dos controladores (com queda de pressão de 0,075 bar)

	Set-point	Variável do processo	Variável de saída
LIC	1,2 m	1,73 m	162 kg/h
PIC	0,075 bar	0,29 bar	22034 kg/h
TIC	67 °C	67,6 °C	139 kg/h

Tabela A. 16 - Resultados dos controladores (com queda de pressão de 0,3 bar)

	Set-point	Variável do processo	Variável de saída
LIC	1,2 m	1,2 m	521,6 kg/h
PIC	0,3 bar	0,28 bar	36723 kg/h
TIC	67,5 °C	67,2 °C	517 kg/h

Tabela A. 17 - Dados de temperatura de diferentes zonas da coluna e de pressão obtidos da simulação (com PIC set-point= 0,3 bar)

Tempo (h)	Temperatura reebulidor (°C)	Temperatura base (°C)	Temperatura meio (°C)	Temperatura topo (°C)	Pressão base (bar)
0	67,84	66,81	65,26	64,20	1,10
4	72,49	71,07	67,13	64,20	1,28
8	73,01	71,31	67,17	64,20	1,28
12	73,46	71,52	67,21	64,20	1,28
16	73,84	71,69	67,25	64,20	1,29
20	74,07	71,78	67,25	64,20	1,29
24	74,53	71,97	67,25	64,20	1,29
28	75,03	72,17	67,25	64,20	1,29
32	75,56	72,39	67,25	64,20	1,29
36	76,10	72,62	67,25	64,20	1,29
40	76,68	72,87	67,25	64,20	1,29
44	77,29	73,14	67,25	64,20	1,29
48	77,93	73,43	67,24	64,20	1,29
52	78,62	73,75	67,24	64,20	1,29

Anexo B – Exemplo de cálculo

B.1 - Exemplo de cálculo da determinação da composição das amostras da alimentação, destilado e resíduo final da torre

O exemplo de cálculo, correspondente à amostra da alimentação da torre, será relativo à amostra da alimentação no início do funcionamento, do primeiro lote (15 de março de 2017).

Com uma toma de 100 mL da amostra da alimentação procedeu-se à destilação batch à escala laboratorial. Para a amostra referida, uma toma de 100 mL apresenta uma massa de 80,30 g. Ao longo do ensaio foram recolhidos os destilados e quando se atingiu uma temperatura suficientemente alta, acima dos 100°C, terminou-se o ensaio. Os destilados recolhidos foram seguidamente analisados e obtiveram-se 87,0 mL e 69,7363 g de destilado. A massa volúmica foi determinada pela razão da massa de 5,00 mL de destilado. Os instrumentos utilizados para a medição da massa e do volume da toma foram uma balança analítica ($\pm 0,00005$ g) e uma pipeta volumétrica ($\pm 0,015$ mL). A massa volúmica obtida foi de 0,799 g/mL. Com esta massa volúmica, determinada a 20,1°C, e pela Equação A. 1 obteve-se uma mistura de metanol-água com 97,7% em metanol.

Utilizando a Equação 4. 1 o teor de metanol na toma de 100mL do ensaio e consequentemente na amostra da alimentação é de 84,88%.

$$80,30 \times \%_{\text{metanol na amostra}} = 69,7363 \times 97,7$$
$$\%_{\text{metanol na amostra}} = 84,9$$

Por sua vez o teor de água é determinado pela Equação 4. 2.

$$80,30 \times \%_{\text{água na amostra}} = 69,7363 \times (100 - 97,7)$$
$$\%_{\text{água na amostra}} = 2,0$$

Para se determinar o teor do resíduo na toma de 100mL e na amostra da alimentação é necessário conhecer a massa de resíduo obtido no ensaio. O valor obtido do resíduo foi de 5,82g. O teor de resíduo foi determinado pela Equação 4. 3.

$$\%_{\text{resíduo na amostra}} = \frac{5,82}{80,30} \times 100 = 7,3$$

Os ensaios efetuados a cada amostra, ao logo do tempo de operação, foram repetidos as vezes necessárias até se obter teores de metanol concordantes.

O exemplo de cálculo para determinar a composição do resíduo final da torre é igual ao exemplo de cálculo explicado anteriormente.

Para conhecer o teor em metanol nas amostras da corrente de destilado da torre, determinou-se, apenas, a massa volúmica de cada uma, da mesma forma como foi referido anteriormente, e pela Equação A. 1 obteve-se o respetivo teor em metanol.

- **Determinação da composição das correntes, tendo em conta os erros associados às perdas existentes na execução dos ensaios**

Tendo em conta os dados já referidos e a Equação 4. 4 e Equação 4. 5, a composição em metanol e em água, são então de 90,65 e 2,10%, respetivamente.

$$80,30 \times \%_{\text{metanol na amostra}} = (80,30 - 5,82) \times 97,7$$
$$\%_{\text{metanol na amostra}} = 90,7$$
$$80,30 \times \%_{\text{água na amostra}} = (80,30 - 5,82)(100 - 97,7)$$
$$\%_{\text{água na amostra}} = 2,1$$

B.2 - Exemplo de cálculo da energia fornecida pelo óleo térmico à torre de retificação do metanol

Conhecendo as massas das correntes da alimentação, do destilado e do resíduo final e a composição média das mesmas em termos dos componentes que as constituem (ver anexo A.2.1), a energia fornecida pelo óleo térmico durante o processamento de cada lote pode ser determinada pela Equação 4. 10. O exemplo de cálculo apresentado corresponderá ao ensaio com o lote de 15 de março de 2017.

Sabendo que:

$$m_{\text{alimentação à torre}} = 3,5 \times 10^4 \text{ kg}$$

$$m_{\text{destilado}} = 3,1 \times 10^4 \text{ kg}$$

$$m_{\text{resíduo}} = 3,9 \times 10^3 \text{ kg}$$

$$T_{\text{média alimentação}} = 25,17^{\circ}\text{C} = 298,3 \text{ K (ver anexo A.3)}$$

$$T_{\text{média destilado após condensador}} = 51,03^{\circ}\text{C (ver anexo A.3)}$$

$$T_{\text{média destilado antes condensador (topo da coluna)}} = 63,64^{\circ}\text{C (ver anexo A.3)}$$

$$T_{\text{resíduo final}} = 91,00^{\circ}\text{C} = 364,2 \text{ K (ver anexo A.3)}$$

$$T_{\text{referência}} = T_{\text{média alimentação}}$$

Os calores específicos do metanol, água e dos orgânicos, e do metanol e da água associados à corrente de destilado, utilizada para determinar a entalpia recebida pela água de arrefecimento, foram determinadas pela Equação A. 2, Equação A. 3, Equação A. 4, Equação A. 5 e Equação A. 6 respetivamente, à temperatura média entre a temperatura da corrente em questão e a temperatura de referência. Na tabela B.1 encontram-se os calores específicos dos componentes para as correntes pretendidas.

Tabela B. 1 – Calores específicos dos componentes à temperatura das correntes

Cp de cada componente à respetiva temperatura	
Cp metanol a Tmédia (alimentação) (kJ/kgK)	2,50
Cp metanol a Tmédia (destilado) (kJ/kgK)	2,57
Cp metanol a Tmédia (resíduo) (kJ/kgK)	2,67
$\int_{T_{\text{antes condensador}}}^{T_{\text{após condensador}}} C_p^{\text{metanol}} dT \text{ (kJ/kg)}$	-33,65
Cp água a Tmédia (alimentação) (kJ/kgK)	4,18
Cp água a Tmédia (destilado) (kJ/kgK)	4,18
Cp água a Tmédia (resíduo) (kJ/kgK)	4,20
$\int_{T_{\text{antes condensador}}}^{T_{\text{após condensador}}} C_p^{\text{água}} dT \text{ (kJ/kg)}$	-52,50

Cp oleato de metilo a T_{média} (alimentação) (kJ/kgK)	2,01
Cp oleato de metilo a T_{média} (resíduo) (kJ/kgK)	2,09

Conhecendo as composições das correntes, as capacidades caloríficas das mesmas são determinadas pela Equação 4. 12, Equação 4. 13 e Equação 4. 14, para a corrente da alimentação, do destilado e do resíduo final, respetivamente. Na tabela B.2 são apresentados os calores específicos das correntes referidas.

Tabela B. 2 – Calores específicos das correntes de alimentação, destilado e resíduo final

Cp de cada corrente	
Cp alimentação (kJ/kgK)	2,58
Cp destilado (kJ/kgK)	2,58
Cp resíduo final (kJ/kgK)	3,20
Cp destilado (antes e após condensador) (kJ/kg)	-33,77

Com os dados apresentados, é possível assim determinar a energia fornecida pelo óleo térmico durante o lote referido através da Equação 4. 10.

$$\begin{aligned}
 & m_{alimentação} c_{p_{alimentação}} (T_{média entrada} - T_{ref}) + E_{fornecida pelo óleo} \\
 & = m_{destilado} c_{p_{destilado}} (T_{média após condensador} - T_{ref}) \\
 & + m_{água refrigeração} c_{p_{água refrigeração}} (T_{saída} - T_{entrada}) \\
 & + m_{resíduo} c_{p_{resíduo}} (T_{final do reebulidor} - T_{ref})
 \end{aligned}$$

$$\checkmark m_{alimentação} c_{p_{alimentação}} (T_{entrada} - T_{ref}) = 34585 \times 2,58 \times (25,17 - 25,17) = 0 \text{ kJ}$$

$$\checkmark m_{destilado} c_{p_{destilado}} (T_{média após condensador} - T_{ref}) = 30647 \times 2,58 \times (51,03 - 25,17) = 2,04 \times 10^6 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}
 \checkmark m_{água refrigeração} c_{p_{água refrigeração}} (T_{saída} - T_{entrada}) = \\
 - \left[m_{destilado} \left(\%_{metanol} (-\Delta H_{v(P)}^{metanol}) + \%_{água} (-\Delta H_{v(P)}^{água}) \right) + \right. \\
 \left. m_{destilado} \left(\%_{metanol} \int_{T_{antes condensador}}^{T_{após condensador}} c_p^{metanol} dT + \%_{água} \int_{T_{antes condensador}}^{T_{após condensador}} c_p^{água} dT \right) \right] = \\
 - [30647 \times (99,36\% \times 1101 + 0,64\% \times 2256) + 30647 \times (99,36\% \times (-33,65) + \\
 0,64\% \times (-52,50))] = 3,50 \times 10^7 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

$$\checkmark m_{\text{resíduo}} c_{p_{\text{resíduo}}} (T_{\text{final do rebulidor}} - T_{\text{ref}}) = 3937,9 \times 3,20 \times (91 - 25,17) = 8,29 \times 10^5 \text{ kJ}$$

A energia necessária a fornecer ao sistema foi de $3,79 \times 10^7$ kJ.