



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ANDRÉ LUIZ BONELAR DOS SANTOS**

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO DO  
PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO DO CRAQUEAMENTO  
TERMO CATALÍTICO DE ÓLEO DE PALMA**

**BELÉM**  
**2015**

**ANDRÉ LUIZ BONELAR DOS SANTOS**

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO DO  
PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO DO CRAQUEAMENTO  
TERMO CATALÍTICO DE ÓLEO DE PALMA**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química do Instituto de  
Tecnologia da Universidade Federal do  
Pará, como parte dos requisitos  
necessários para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química.**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

ORIENTADORES: Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilena Emmi Araújo

**BELÉM**

**2015**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA

---

Santos, André Luiz Bonelar dos, 1979-

Simulação do processo de desacidificação do produto líquido orgânico do craqueamento termo catalítico de óleo de palma / André Luiz Bonelar dos Santos. - 2015.

Orientador: Nélio Teixeira Machado;  
Coorientadora: Marilena Emmi Araújo.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2015.

1. Destilação. 2. Extração por solventes. 3. Equilíbrio líquido-líquido. I. Título.

CDD 22. ed. 660.28424

---

**ANDRÉ LUIZ BONELAR DOS SANTOS**


**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO DO  
PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO DO CRAQUEAMENTO  
TERMO CATALÍTICO DE ÓLEO DE PALMA**

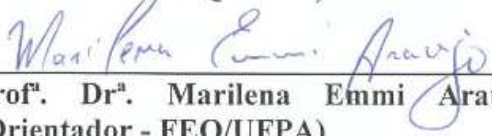
**Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química do Instituto de  
Tecnologia da Universidade Federal do  
Pará, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.**


Linha de pesquisa: Engenharia de Processos Orgânicos

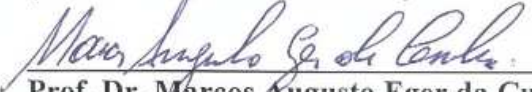
Orientadores: Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilena Emmi Araújo

**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado  
(Orientador - FEQ/UFPA)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr<sup>a</sup>. Marilena Emmi Araújo  
(Orientador - FEQ/UFPA)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges  
(Membro Externo - IME/RJ)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcos Augusto Eger da Cunha  
(Membro Externo - CCNT/UEPA)

## DEDICATÓRIA

***DEDICO*** este projeto a minha esposa Alvina e minha filha Sarah, pelo amor sem medida, pelo apoio e incentivo que muito me auxiliou, dando a base necessária para vencer esta e todas as outras etapas que estão por vir.

*André Bonelar*

## AGRADECIMENTOS

**AGRADEÇO** tudo a Deus, fonte de amor, justiça e sabedoria; Aos nossos amigos professores (as), que tanto me apoiou e auxiliou através de seus profundos conhecimentos; Ao **Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado** e a **Profª. Drª. Marilena Emmi Araújo** pela orientação ao longo do curso; Aos meus gestores **Cesar Abreu** e **Renata Bianchini** que permitiram a conclusão de mais essa etapa; A empresa **Vale** pela oportunidade de morar no estado do Pará. A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A abordagem proposta para condução deste trabalho tem por objetivo a simulação e a análise comparativa entre duas rotas de processo, possíveis de serem aplicadas na etapa de desacidificação do produto líquido orgânico (PLO) obtido através do processo de Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma, visando definir qual dos processos apresenta a maior eficiência operacional. Foi utilizado para a elaboração do diagrama de fluxo do processo o simulador de processos ASPEN HYSYS Versão 8.4, parte integrante do pacote computacional Aspen ONE da Aspen Technology. Os processos analisados foram o da extração líquido-líquido e o da destilação fracionada. Para o processo de desacidificação via extração líquido-líquido o diagrama de fluxo foi concebido com três estágios de extração em série, seguido de dois vasos separadores e duas colunas de destilação fracionada, uma com 10 pratos teóricos para recuperação dos hidrocarbonetos contidos na corrente de refinado e outra com 5 pratos teóricos, para adequação da acidez contida na corrente rica em hidrocarbonetos ao limite definido na norma ANP. Para o processo de desacidificação via destilação fracionada o diagrama de fluxo do processo foi constituído de uma coluna, com 25 pratos teóricos. Na simulação foram avaliados os impactos no rendimento e no consumo de insumos e utilidades do processo, causados pelas variações da acidez da corrente de alimentação, teor de água no etanol utilizado como solvente, número de pratos da coluna bem como as iniciativas de recuperação de energia perdidas ao longo do fluxo. Nas condições simuladas, ambos os processos demonstraram ser eficaz no processo de desacidificação do PLO, sendo obtido na extração líquido-líquido 80% e na destilação fracionada 91% de remoção da acidez total, entretanto a destilação fracionada demonstrou ser mais eficiente, por apresentar um custo operacional 34,1% inferior ao obtido pela extração líquido-líquido.

Palavras-chave: Desacidificação, destilação, extração líquido-líquido, eficiência e craqueamento termocatalítico.

## ABSTRACT

The suggested approach to lead this work aims at the simulation comparative analysis between two process routes, both able to be applied in the deacidification process and both responsible to adequate the Organic Liquid Product (OLP) acid obtained by the process of Thermocatalytic cracking of oil palm for separation of the fractions in derivatives step, in order to define which process performs the higher operational efficiency. To elaborate the process flow diagram it was used the process simulator ASPEN HYSYS Version 8.4, part of the package Aspen ONE from Aspen Technology. The analyzed cases were the liquid-liquid extraction and the fractional distillation. For the acidification process by liquid-liquid extraction the flow diagram was designed through three extraction stages in series, followed by two separator vessels and two distillation columns, one of them containing 10 theoretical plates for recovery of the hydrocarbons contained in the refined stream, and the other containing 05 theoretical plates to suit the acidity contained in the stream with high hydrocarbonets level to the limit set in the ANP standard. For the acidification process via fractional distillation it was designed a process flow diagram which consists of a column with 25 theoretical plates. In the simulation it was evaluated the impacts on yield and energy consumption of the process variations caused by the acidity of the feed stream, water content of the ethanol used as the solvent, number of plates of the column and energy recovery initiatives lost along the flow . In the simulated conditions, both processes have proven to be effective in the acidification process of the PLO, being obtained from the liquid-liquid extraction 80% and the fractional distillation 91% of the total acidity removal, however, the fractional distillation proved to be more effective for presenting an operating cost lower than the 34.1% obtained by liquid-liquid extraction.

Keywords: Deacidification, distillation, liquid-liquid extraction, efficiency and thermocatalytic cracking.



## **LISTA DE SIGLAS**

**AGL** Ácidos Graxos Livres

**ANP** Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

**BIO** Bio-óleo

**ELL** Extração Líquido-Líquido

**PLO** Produto Líquido Orgânico

**PCL** Produto Craqueado Líquido

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> - Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos .....	19
<b>Figura 3.2</b> - Coluna de Fracionamento .....	29
<b>Figura 3.3</b> - Balanço de massa da coluna .....	32
<b>Figura 3.4</b> - Estágio de Equilíbrio .....	34
<b>Figura 3.5</b> - Estágio Ideal de Equilíbrio .....	34
<b>Figura 3.6</b> - Diagrama temperatura x composição .....	35
<b>Figura 3.7</b> - Rendimento de Murphree para um prato .....	38
<b>Figura 3.8</b> - Tabela de rendimento de um prato $E_{MV}$ .....	38
<b>Figura 3.9</b> - Extração Líquido-Líquido .....	43
<b>Figura 3.10</b> – Fluxos do processo em contracorrente de N estágios teóricos.	43
<b>Figura 4.1</b> - Interface Inicial para escolha de componentes. ....	52
<b>Figura 4.2</b> - Interface do cadastramento das substâncias. ....	52
<b>Figura 4.3</b> - Interface para o cadastro das substâncias hipotéticas .....	54
<b>Figura 4.4</b> - Processo de desacidificação via Extração Líquido-Líquido Laboratorial .....	63
<b>Figura 4.5</b> –Processo de desacidificação via Extração Líquido-Líquido .....	69
<b>Figura 4.6</b> - Processo de desacidificação via destilação fracionada.....	72
<b>Figura 5.1</b> – Gráfico Teor de acidez no PLO x Teor de água no solvente .....	75
<b>Figura 5.2</b> - Acidificação e Adição de Solvente ELL C .....	76
<b>Figura 5.3</b> - Corrente de Refinado (Vaso Flash).....	77
<b>Figura 5.4</b> - Corrente de Extrato (Vaso Flash + Destilação).....	78
<b>Figura 5.5</b> - Vaso Separador da Corrente de Refinado.....	80
<b>Figura 5.6</b> - Vaso Separador e Destilação da Corrente de Extrato .....	81
<b>Figura 5.7</b> - Fluxo da Coluna de Polimento Revisado .....	81
<b>Figura 5.8</b> – Gráfico Teor Água no Solvente x Teor Ácido no PLO destilado	82
<b>Figura 5.9</b> - Gráfico Teor Ácido no PLO x Teor Ácido no PLO destilado .....	83
<b>Figura 5.10</b> - Acidificação do PLO.....	84
<b>Figura 5.11</b> - Coluna de Destilação Fracionada .....	85

<b>Figura 5.12</b> - Conversão da Coluna de Destilação Fracionada .....	86
<b>Figura 5.13</b> - Massa de ácido na Corrente de Topo x N° de Pratos .....	87
<b>Figura 5.14</b> - Percentual de ácido na Corrente de Topo x N° de Pratos .....	88
<b>Figura 5.15</b> - Percentual de ácido removido x N° de Pratos.....	89
<b>Figura 5.16</b> - Permutadores de Calor .....	90
<b>Figura 5.17</b> - Consumo Energético x N° de Pratos .....	91
<b>Figura 5.18</b> – Acidez do PLO x Acidez do PLO desacidificado.....	92
<b>Figura 6.1</b> - Balanço de Massa ELL.....	96
<b>Figura 6.2</b> - Balanço de Energia ELL.....	97
<b>Figura 6.3</b> - Balanço de Massa Destilação Fracionada.....	98
<b>Figura 6.4</b> - Balanço de Energia Destilação Fracionada.....	99

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 3.1</b> - Especificação do Biodiesel.....	23
<b>Tabela 3.2</b> - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.....	25
<b>Tabela 4.1</b> - Identificação dos picos no PLO com 10% de $\text{CaCO}_3$ .....	50
<b>Tabela 4.2</b> - Componentes hipotéticos cadastrados. ....	53
<b>Tabela 4.3</b> - Parâmetros de interação binária do modelo General-NRTL determinados pelo ASPEN HYSYS. (Parte 1) .....	57
<b>Tabela 4.4</b> - Lista de Equipamentos ELL Laboratorial .....	61
<b>Tabela 4.5</b> - Lista de Operações Lógicas ELL Laboratório. ....	62
<b>Tabela 4.6</b> - Lista de Equipamentos ELL .....	65
<b>Tabela 4.7</b> - Lista de Operações Lógicas ELL.....	67
<b>Tabela 4.8</b> - Lista de Equipamentos do Diagrama de Fluxo Destilação. ....	70
<b>Tabela 4.9</b> - Lista de Operações Lógicas da Destilação. ....	71
<b>Tabela 5.1</b> - Resultados do Processo de desacidificação via ELL .....	74
<b>Tabela 6.1</b> - Preço e procedência/fornecimento dos insumos e utilidades ....	95
<b>Tabela 6.2</b> - Custo de Desadificação do PLO via Extração Líquido-Líquido..	97
<b>Tabela 6.3</b> - Custo de Desadificação do PLO via Destilação Fracionada .....	99

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
	2.1 OBJETIVO GERAL .....	18
	2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS</b> .....	<b>19</b>
	3.1 CRAQUEAMENTO.....	19
	3.2 PLO .....	20
	3.2.1 Acidez .....	21
	3.2.2 Qualidade dos Bicombustíveis .....	22
	3.3 PROCESSO DE DESTILAÇÃO .....	26
	3.3.1 Balanço de Massa .....	29
	3.3.1.1 Balanço de Massa por Componente.....	30
	3.3.1.2 Balanço de Massa Total.....	31
	3.3.2 Estágio de Equilíbrio .....	33
	3.3.3 Estágio de Real.....	36
	3.3.3.1 Rendimento de Um Prato .....	36
	3.3.4 Refluxo .....	39
	3.4 PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO .....	40
	3.4.1 Balanço de Massa .....	42
	3.4.2 Estágios Teóricos .....	45
	3.4.3 Equilíbrio Termodinâmico.....	45
	3.5 SIMULAÇÃO .....	47
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>49</b>
	4.1 DESENVOLVIMENTO DA SIMULAÇÃO NO HYSYS.....	51
	4.1.1 Componentes Puros .....	51
	4.1.2 Componentes Hipotéticos .....	53
	4.1.3 Pacotes Termodinâmicos.....	55
	4.2 DIAGRAMA DE FLUXO .....	60

4.2.1	Diagrama de Fluxo do Processo de Extração Líquido-Líquido	60
4.2.1.1	Diagrama de Fluxo Teste Laboratorial	61
4.2.1.2	Diagrama de Fluxo Extração Líquido-Líquido	64
4.2.2	Diagrama de Fluxo do Processo de Destilação Fracionada	70
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>73</b>
5.1	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DOS TESTES LABORATORIAIS	73
5.2	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA PLANTA ELL	76
5.2.1	Otimização do Diagrama de Fluxo	79
5.2.2	Análise de Sensibilidade da Extração Líquido-Líquido	82
5.3	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO FRACIONADA	84
5.3.1	Quantidade Ideal de Estágios	86
5.3.2	Otimização do Diagrama de Fluxo	90
5.3.3	Análise de Sensibilidade do Processo de Destilação Fracionada	91
<b>6</b>	<b>CUSTO OPERACIONAL</b>	<b>93</b>
6.1.1	Definição do Modelo Matemático/Hipóteses	93
6.1.2	Definições das Condições Locais	95
6.1.3	Consumo Energético da Extração Líquido-Líquido	96
6.1.4	Consumo Energético da Destilação Fracionada	98
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>101</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>103</b>
<b>9</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>110</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de óleos vegetais como combustível em motores do ciclo diesel deu-se início no final do século XIX, porém, entrou para a história quando Rudolf Diesel demonstrou oficialmente, na exposição de Paris em 1900, um pequeno motor que foi operado utilizando óleo de amendoim como combustível (NITSKE, 1965; KNOTHE et al., 2005)

Assim a invenção de Rudolf Diesel, despertou o interesse de Henry Ford, que desenvolveu o modelo de motor T que utilizava como combustíveis derivados de fontes vegetais (etanol). Entretanto, a tecnologia da época tornava a utilização do petróleo muito mais fácil e barata do que de qualquer outra fonte de energia inviabilizando o uso dos biocombustíveis (FRYBRID, 2009).

Desde a revolução Industrial, quando houve a entrada das máquinas, o trabalho humano em aperfeiçoar o consumo de combustíveis fósseis aplicado, vem se tornando cada vez mais necessário. A partir da Segunda Guerra Mundial o consumo de combustíveis fósseis das indústrias de transformação vem aumentando sem parar, e o desenvolvimento tecnológico busca meios de tornar a aplicação de combustíveis alternativos que agridam menos o meio ambiente viável.

Neste sentido, a preocupação mundial com as mudanças climáticas, associadas em grande medida ao uso de combustíveis fósseis, a volatilidade dos preços e as incertezas no abastecimento de petróleo, realizado majoritariamente a partir de regiões politicamente instáveis, tem motivado um crescente interesse por fontes renováveis de energia, em particular na forma de biocombustíveis. Atualmente, cerca de 2% do consumo energético no

setor de transporte e atendido com combustíveis renováveis derivados de biomassa, como o etanol e o biodiesel.

No Brasil este biocombustível pode ser produzido a partir de diferentes espécies oleaginosas, como a mamona, o dendê, a canola, o girassol, o amendoim, a soja e o algodão, além de matérias-primas de origem animal como o sebo bovino e gordura suína.

Os combustíveis verdes, obtidos a partir de fontes biológicas renováveis podem ser produzidos a partir diversos processos destacando entre eles os processos termoquímicos. O processo de craqueamento termocatalítico de óleos vegetais é uma das rotas termoquímica empregadas para a produção de biocombustíveis (TAUFIQURRAHMI E BHATIA, 2011).

Areação de craqueamento de triacilglicerídeos consiste na quebra de ligações envolvendo os grupos funcionais éster e, em menor grau, as cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados (SUAREZ et al, 2007) que segundo Quirino (2006) são definidos como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetenos e acroleína.

Entretanto o combustível produzido pelo craqueamento térmico e termocatalítico não pode ser classificado como biocombustível, pois ainda não é um produto comercial e não atende aos padrões de qualidade definidos pelas agencias reguladoras. Geralmente esse combustível obtido após craqueamento é denominado como bio-óleo (BIO), produto craqueado líquido (PLC) ou produto líquido orgânico (PLO). Suas características são influenciadas por diversos fatores, tais como a composição química da matéria-prima utilizada, temperatura do processo, sistema de



aquecimento, tipo de catalisador, percentual de catalisador, pressão, tipo de reator, tamanho do reator, tempo de residência e vapor (MAHER e BRESSLER, 2006).

O PLO geralmente apresenta quantidades significativas de ácidos graxos livres, que elevam a acidez do biocombustível e dos derivados obtidos após etapa de separação, podendo assim causar danos ao motor (PRADO 2009). Assim a remoção dos ácidos graxos livres, ou seja, a desacidificação do PLO, antes do processo de separação em frações de combustíveis, torna-se uma etapa fundamental para obtenção de qualidade similares a norma vigente para os combustíveis fosseis.

A abordagem proposta para condução deste trabalho tem por objetivo a simulação e a análise comparativa da eficiência energética e operacional entre dois processos possíveis de serem empregadas na etapa de desacidificação do produto líquido orgânico (PLO), responsável por adequar a acidez para etapa de separação das frações. Os processos escolhidos foram a extração líquido-líquido e a destilação fracionada, ambos consolidados e com aplicabilidade comercial, visando definir qual das tecnologias apresentam a maior eficiência e conseqüentemente o menor custo operacional.

Para o desenvolvimento do projeto o simulador utilizado foi o ASPEN HYSYS na Versão 8.4, parte integrante do pacote computacional Aspen ONE da Aspen Technology. A matéria prima avaliada foi o PLO obtido a partir do processo de craqueamento termoquímico catalítico do óleo de palma realizado no estudo da Dyenny (LHAMAS 2013).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Elaboração do diagrama de fluxo, no simulador de processos ASPEN HYSYS, das colunas de extração líquido-líquido e de destilação fracionada, com o intuito de avaliar qual das colunas permite obter um PLO com acidez dentro dos padrões de qualidade definidos pelas agências reguladoras e com menor aporte energético.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

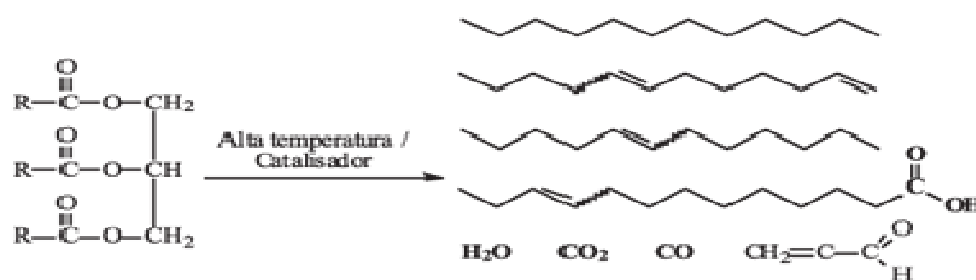
- Representação do produto líquido orgânico (PLO) por uma mistura multicomponente definida a partir da composição obtida nos estudos de LHAMAS (2013);
- Considerar no diagrama de fluxo do processo de desacidificação do PLO via extração líquido-líquido, a inclusão de 3 estágios de extração líquido-líquido em série, com 1 prato teórico cada e operando em contra corrente, empregando o etanol na presença de água como solvente.
- Considerar no diagrama de fluxo do processo de desacidificação do PLO via destilação fracionada, a inclusão de 1 coluna de destilação com reboiler, condensador e corrente de refluxo composta de 25 pratos teórico;
- Avaliar o comportamento dos processos de desacidificação quando submetido a variações do percentual de acidez na corrente de alimentação;
- Avaliar o comportamento do processo de extração líquido-líquido quando submetido a variações no teor de água contido no etanol;
- Avaliar o comportamento do processo de destilação fracionada quando submetido a variações na quantidade de pratos.

### 3 FUNDAMENTOS

O presente trabalho objetivou identificar, através de simulação, quais dos processos de desacidificação do produto líquido orgânico (PLO), obtido através do craqueamento termocatalítico do óleo de palma, apresentava a melhor desempenho operacional. Para isso, se fez necessário um estudo prévio sobre o comportamento dos fenômenos que ocorrem na coluna de extração líquido-líquido e de destilação fracionada, para após ser implementado a simulação. Assim, nesse capítulo será apresentada inicialmente uma revisão bibliográfica sobre os processos estudados. Posteriormente, serão descritas as principais variáveis que influenciam a eficiência de separação e o consumo energético.

#### 3.1 CRAQUEAMENTO

A reação de craqueamento ou pirólise do óleo de palma (triacilglicerídeos) consiste na quebra de ligações envolvendo os grupos funcionais éster e, em menor grau, as cadeias carbônicas dos triésteres, as quais são caracterizadas como componentes dos óleos e gorduras responsáveis pela formação de uma mistura de compostos constituída em sua maioria de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados (Suarez, 2009). A Figura 3.1 mostra um esquema geral da reação de craqueamento de óleos e gorduras.



**Figura 3.1** - Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos

A pirólise de diferentes triacilglicerídeos foi usada em diferentes países, durante a primeira e a segunda guerra mundial, como fonte de obtenção de combustíveis alternativos ao petróleo. Apesar da simplicidade, este método apresenta a grande desvantagem de formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto ácido (SANTOS, 2013). Esse processo ocorre em duas etapas distintas e sucessivas. A primeira etapa, caracterizada pela formação de espécies ácidas, chamada de craqueamento primário e a segunda etapa, caracterizada pela decomposição dos ácidos produzidos durante a primeira etapa, recebe o nome de craqueamento secundário (CHANG E WAN, 1947).

### 3.2 PLO

O produto líquido orgânico ou simplesmente o PLO é o nome designado pela comunidade científica ao produto obtido do craqueamento ou pirólise de óleo vegetal, gordura ou biomassa. Essa denominação pode também ser definida em outros trabalhos científicos como bio-óleo (BIO) ou produto craqueado líquido (PCL).

A reação de craqueamento, ou pirólise, de triglicerídeos consiste no processo de quebra das cadeias carbônicas dos triésteres de origem vegetal, ou animal pelo aumento da temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares de diferentes pesos moleculares MA e HANNA (1999).

Entretanto, mesmo não atendendo aos padrões de qualidade requeridos, o PLO tem obtido sucesso como combustível de caldeira e também se mostrou promissor em motores diesel e aplicações de turbinas a gás (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

Suas características são influenciadas por diversos fatores, tais como a composição química da matéria-prima utilizada, temperatura do processo, sistema de aquecimento, tipo de catalisador, percentual de catalisador, pressão, tipo de reator, tamanho do reator, tempo de residência e vapor (MAHER e BRESSLER, 2006). Entretanto o combustível produzido pelo craqueamento térmico e termocatalítico não pode ser classificado como biocombustível, pois ainda não é um produto comercial e não atende aos padrões de qualidade definidos pelas agencias reguladoras.

Entretanto, mesmo não atendendo aos padrões de qualidade requeridos, o PLO tem obtido sucesso como combustível de caldeira e também se mostrou promissor em motores diesel e aplicações de turbinas a gás (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

### 3.2.1 Acidez

A acidez do PLO está correlacionada a diversos fatores dentre eles, o tipo de craqueamento a qual o óleo será submetido. No processo de craqueamento térmico o craqueamento primário é favorecido, com formação de compostos oxigenados (aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos), onde se identifica altos rendimentos e altos índices de acidez do produto líquido orgânico. Entretanto quando esta reação é realizada na presença de catalisadores, reações secundárias são favorecidas levando a uma redução desses produtos oxigenados e conseqüentemente a diminuição da acidez (SANTOS, 2013).

Quando é realizado apenas o craqueamento térmico, o líquido orgânico apresenta um elevado índice de acidez em decorrência da grande quantidade de ácidos graxos livres que não sofreram desoxigenação no craqueamento

secundário (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; PRADO e ANTONIOSI FILHO, 2009; CHEW e BHATIA, 2009).

Em estudos sobre a formação da acidez do produto líquido orgânico obtidos através de craqueamento termocatalítico concluiu que os catalisadores interferem somente no craqueamento secundário e nas reações de desidrogenação e aromatização (IDEM et al. 1997). Outra conclusão obtida através de estudos identificou que independente da matéria-prima utilizada, no craqueamento térmico ocorre à formação de espécies ácidas, gerando um produto com elevada acidez, como observado na literatura (SANTOS, 2013; RIBEIRO, 2006 e SILVA, 2010).

Assim, podemos concluir que se removermos os ácidos graxos livres (ácidos carboxílicos) do PLO, as propriedades de biocombustíveis melhorados estariam muito mais próximas da alimentação de hidrocarbonetos típicos, podendo ser aplicado o mesmo protocolo analítico aplicado para as alimentações das refinarias de petróleo (OASMAA; ELLIOTT; KORHONEN, 2010).

A remoção dos ácidos graxos livres, ou seja, a escolha do processo de desacidificação do PLO ideal, antes do processo de separação em frações de combustíveis, torna-se uma etapa fundamental para obtenção de qualidade similar a norma vigente para a mistura de biocombustíveis aos combustíveis fósseis.

### 3.2.2 Qualidade dos Bicombustíveis

Como não existe uma norma vigente que trate dos parâmetros de qualidade a serem atendidos pelos produtos oriundos do craqueamento, adotaremos como parâmetro de acidez máxima a especificação da Agência

Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para biocombustíveis.

Assim, as frações semelhantes ao diesel leve e pesado a ser produzido deverá no mínimo atender aos requisitos técnicos da ANP 03/2014 definidos na Resolução ANP N°45 de 25 de agosto de 2014 e definidos na Tabela 3.1 a seguir.

**Tabela 3.1 - Especificação do Biodiesel**

Parâmetro	Unid	Limites ANP	Método		
			NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg / m <sup>3</sup>	850 – 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> / s	3,0 – 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg / kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg / kg	24	-	-	EN ISO 12662 (5)
Ponto de Fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de Éster, mín.	%(m/m)	96,5	15764	-	EN ISO 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	%(m/m)	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx	mg / kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg / kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg / kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg / kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)

Parâmetro	Unid	Limites	Método		
		ANP	NBR	ASTM D	EN/ISO
Corrosividade ao Cobre (3 h a 50 °C), máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448 -	664	EN 14104 (5)
Glicerol Livre, máx.	%(m/m)	0,02	15341 (8) 15771	6584 (8) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol Total, máx. (10)	%(m/m)	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	%(m/m)	0,8	15342 (5) 15344 15908	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	%(m/m)	0,2	15342 (5) 15344 15908	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	%(m/m)	0,2	15342 (5) 15344 15908	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol ou Etanol, máx.	%(m/m)	0,2	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de lodo	g / 100 g	anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade a Oxidação a 110 °C, mín.	horas	6,0 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

**Notas:**

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.



- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela 3.2. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

**Tabela 3.2 - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio**

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

### 3.3 PROCESSO DE DESTILACAO

A destilação fracionada ou retificação é uma operação multiestágios em contracorrente. Na destilação fracionada opera-se com vaporizações e condensações sucessivas em uma coluna de fracionamento. A separação dos componentes da mistura está baseada nas diferenças de temperaturas de ebulição dos componentes puros. Na destilação, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida e ocorre transferência de massa do líquido para o vapor e deste para aquele. O líquido e o vapor contêm, em geral, os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes. O efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido (EVANS, 1979).

A destilação fracionada tem a mais ampla diversidade de aplicação, sendo amplamente usada quando se deseja separar as misturas líquidas em componentes mais ou menos puros, mais voláteis ou menos voláteis. Essa característica do processo de destilação fracionada o qualifica como uns dos processos possíveis de serem aplicados no processo de desacidificação do PLO obtido através do processo de craqueamento termocatalítico, onde o principal contaminante após essa etapa é a acidez elevada.

A destilação fracionada pode ser aplicada na separação do produto do craqueamento termocatalítico (PLO) de óleos vegetais, visando obter frações nas faixas da gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado, permitindo a produção de combustíveis com propriedades físico-químicas comparáveis aos combustíveis derivados do petróleo (LIMA et al., 2004)

COULSON E RICHARDSON (2005) expõem que a destilação é uma das principais operações para separação de misturas de líquidos nos seus constituintes. A separação baseia-se no aquecimento do líquido, que

contenha dois ou mais constituintes, até seu ponto de ebulição, de forma que a composição do vapor será diferente da do líquido. Assim esta diferença na composição das fases em equilíbrio que constitui a base do processo de destilação.

O conhecimento da faixa de destilação dos derivados possíveis de serem obtidos a partir do PLO é fundamental para o dimensionamento da coluna de destilação. Entretanto por não ser um produto certificado e ainda não possuir uma norma específica, os trabalhos científicos nesse tema estipulam as temperaturas de corte para suas frações, de acordo com a norma vigente para os combustíveis fósseis. Segundo THOMAS et al. (2001) e SZKLO e ULLER(2008), as faixas de temperatura aplicadas aos derivados são definidas em gasolina (40°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400°C).

Conforme FOUST et al. (1982) na destilação ocorre o contato entre uma fase vapor com uma fase líquida, e há uma transferência de massa do líquido para o vapor e do vapor para o líquido. Isso ocorre devido ambas apresentarem os mesmos componentes mas em quantidade diferentes, como o líquido está no seu ponto de bolha e o vapor em equilíbrio e no seu ponto de orvalho, ocorre transferência simultânea de massa do líquido pela vaporização, e do vapor pela condensação.

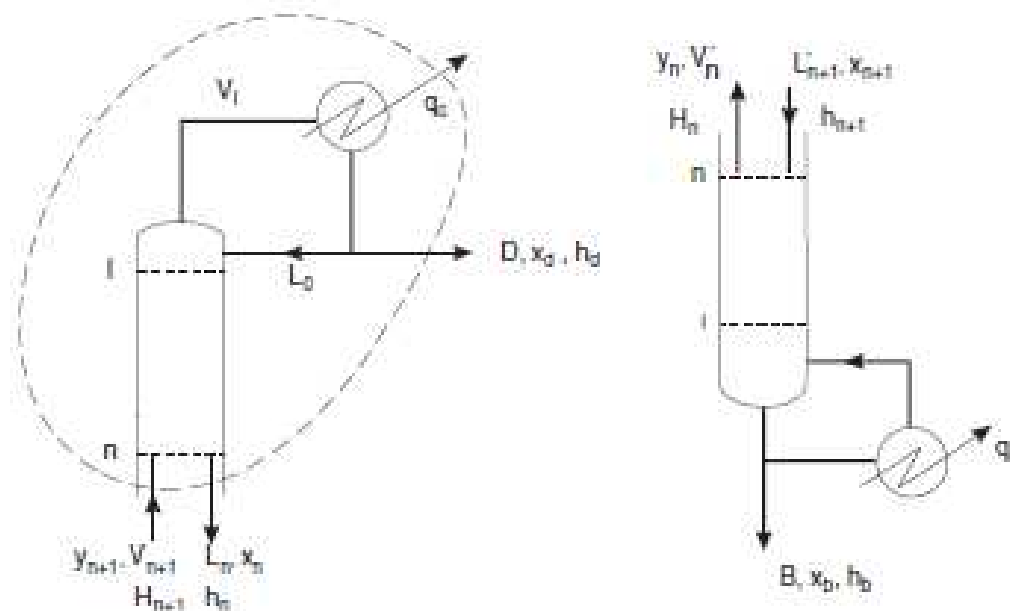
O craqueamento térmico e termocatalítico de óleos vegetais proporcionam a formação de biocombustíveis que contêm hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, aromáticos, ácidos carboxílicos, cetonas e alcoóis. A destilação de biocombustíveis levou a obtenção de uma fração leve contendo compostos com C4-C14 e de uma fração pesada com os compostos no intervalo de C16-C30 (PRADO 2009).

Para PERRY E CHILTON (1973), um requisito importante de uma unidade de destilação é a promoção de contato entre as correntes de vapor e de líquido, de forma a alcançar o equilíbrio. Prado (2009) em seus estudos verificou que os produtos constituídos de hidrocarbonetos gasosos e líquidos, só poderiam resultar em frações de combustíveis adequados empregando a destilação fracionada.

O processo de destilação pode também ser denominado fracionamento ou destilação fracionada. COULSON E RICHARDSON (2005) expõem que as unidades de produção têm tamanhos variados, desde as pequenas unidades de laboratório com capacidades de alguns litros por hora, até as gigantescas colunas de destilação da indústria com capacidade de processar vários milhares de litros por hora. Para estudar melhor o comportamento hidrodinâmico e a transferência de massa de uma coluna, posteriormente serão descritas as principais variáveis que influenciam e eficiência de separação.

O equipamento onde ocorre a destilação é uma coluna, ou torre, cujo interior é dotado de pratos ou recheios. O objetivo principal da coluna é proporcionar o contato íntimo entre o líquido e o vapor de modo a permitir a transferência de massa entre as fases (JUNGES 2010). A coluna de fracionamento é um equipamento responsável pela separação dos constituintes da corrente de alimentação. No interior da coluna o componente menos volátil irá compor a corrente de líquido ( $x$ ) de cada prato, que correrá através duma conduta descendente para o prato situado abaixo. O líquido acumulado no fundo da coluna e aquecido por uma corrente de vapor que libera calor e forma uma corrente de vapor ( $y$ ) do componente mais volátil. Esta corrente de vapor entra no líquido que está sobre o prato 1 e condensa parcialmente o menos volátil ( $x$ ). Este processo é repetido em todos os pratos,

até no topo da coluna, onde será extraído o componente mais volátil, conforme Figura 3.2.



**Figura 3.2** - Coluna de Fracionamento

Fonte: Coulson e Richardson, 2005

Segundo FOUST et al. (1982) a destilação é considerada o processo de separação mais amplamente usado na indústria química. Esta operação unitária baseia-se na diferença de volatilidade, e tem por finalidade a separação dos constituintes presentes na corrente de alimentação do processo. Entretanto em virtude da destilação envolver a vaporização e a condensação da mistura, são necessárias grandes quantidades de energia durante o funcionamento do processo. Uma grande vantagem da destilação, e que não é necessário adicionar nenhuma substância para efetivar a separação e atingir altos índices de purezas como os utilizados na extração líquido-líquido.

### 3.3.1 Balanço de Massa

### 3.3.1.1 Balanço de Massa por Componente

A análise do balanço de massa é usualmente aplicada a problemas de síntese e de análise de operações multiestágios, onde o objetivo é a separação de uma mistura em constituintes puros. Os parâmetros utilizados para análise do balanço de massa dependem da utilização e da pureza pretendida para os produtos do processo. Para um sistema ternário, onde os componentes são  $a$ ,  $b$  e  $c$ , o balanço de massa pode ser escrito em termos das unidades convencionais de massa, ou em unidades molares.

Em seus estudos FOUST et al. (1982) estabelece as equações para cálculo do balanço de massa para um sistema ternário (Equação 3.1, Equação 3.2 e Equação 3.3) , onde  $L_0$  e  $V_2$  são as massas totais das correntes afluentes,  $X_{i0}$  e  $Y_{i2}$  são as respectivas frações mássicas, e  $\sum Z$  é a massa total e a composição global da mistura resultante das correntes afluentes. Foust acrescenta também que é possível escrever uma equação para o componente  $b$ , mas não seria independente das anteriores, pois  $x_b = 1 - x_a - x_c$ . Se as quantidades e as composições das correntes afluentes forem conhecidas, não só a massa, mas também as composições ( $z_a, z_c$ ) podem ser calculadas para a mistura.

Equação 3.1 - Balanço global de massa

$$L_0 + V_2 = \sum Z \quad (3.1)$$

Equação 3.2 - Balanço de massa do componente a

$$L_0 x_{a0} + V_2 y_{a2} = \sum Z_a \quad (3.2)$$

Equação 3.3 - Balanço de massa do componente c

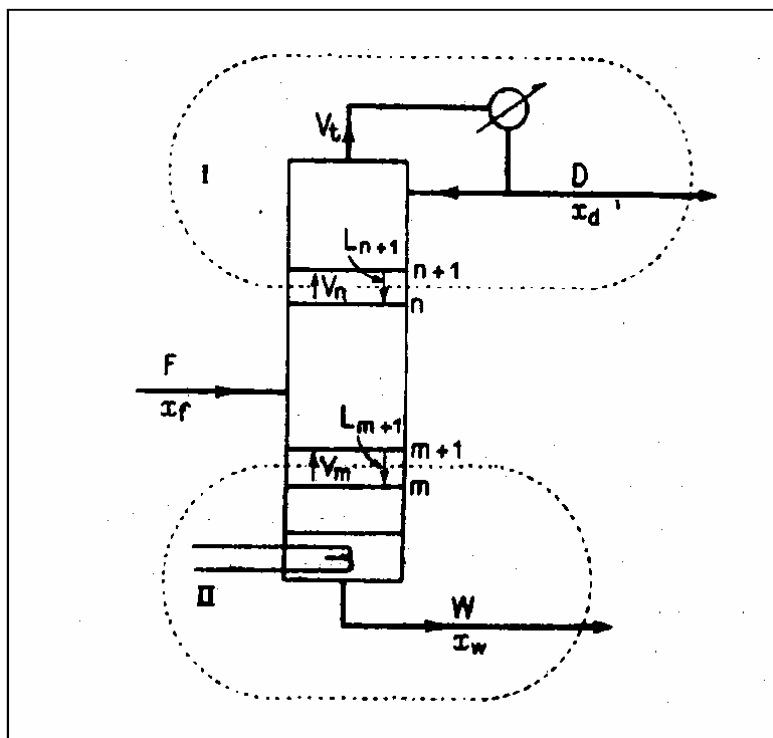
$$L_0 x_{c0} + V_2 y_{c2} = \sum Z_c \quad (3.3)$$

Neste contexto as composições das fases que abandonam uma coluna de destilação de PLO dependem não somente das relações de equilíbrio do sistema, mas também das composições e quantidades relativas das duas fases que são admitidas pelo processo. Estas últimas grandezas determinam a composição da mistura  $z$ , que leva então às composições na saída, mediante as relações de equilíbrio.

### 3.3.1.2 Balanço de Massa Total

Para este trabalho iremos admitir que o processo estivesse em estado permanente, ou seja, a quantidade de produto que entra e exatamente igual à quantidade que sai. Sendo assim os balanços de massas e de entalpia em torno de uma serie de estágios são denominados balanços totais e destes balanços participam somente as correntes que entram ou que saem do processo como um todo.

Considerando o principio de funcionamento para uma coluna expresso conforme o capítulo 3.3, onde uma alimentação binária ( $F$ ) destila dando origem há um destilado ( $D$ ) e a um produto de fundo ( $B$ ). Neste contexto COULSON E RICHARDSON (1996) define o balanço de massa para as seções de retificação (I) e de esgotamento (II) ambas representadas na Figura 3.3, como sendo uma relação correspondente entre as composições de vapor que ascende um prato e do líquido nesse prato, para a zona respectivamente acima e abaixo do prato de alimentação.



**Figura 3.3** - Balanço de massa da coluna

Fonte: Coulson e Richardson, 1996

Deste modo a equação 3.4 do balanço de massa para seção de retificação, fornece a relação entre a composição do vapor que ascende o prato ( $L_{n+1}$ ) e a composição do líquido ( $D$ ) existente em qualquer prato acima do prato de alimentação.

$$V_n = L_{n+1} + D \quad (3.4)$$

Para seção de esgotamento temos semelhantemente a equação do balanço (3.5) para as correntes totais, desde a base até acima do prato  $m$ . Esta equação fornece a relação entre a composição do vapor que ascende o prato ( $V_m$ ) e a composição do líquido ( $B$ ) existente em qualquer prato abaixo do prato de alimentação.

$$L_m = V_m + B \quad (3.5)$$



FOUST et al. (1982) estabelece na equação do balanço total (3.6) de uma coluna de destilação, que a vazão de alimentação é igual a soma do destilado mais o produto de fundo. Com isso, temos que para uma vazão de alimentação  $F$  constante, um aumento da vazão de destilado  $D$  provoca uma diminuição na retirada de fundo  $B$ , e vice-versa.

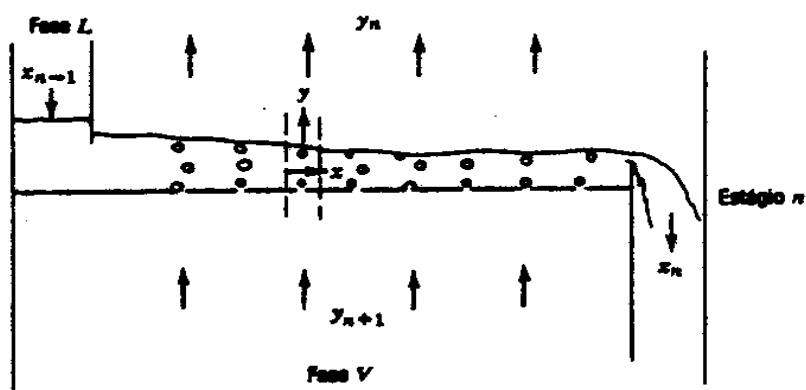
$$F = D + B \quad (3.6)$$

### 3.3.2 Estágio de Equilíbrio

O estágio de equilíbrio é uma etapa do processo de separação caracterizada pelo fato de nela ocorrer à mistura de duas ou mais correntes, de tal forma que se permita a ocorrência de transferência de massa entre elas, fazendo com que as correntes que saem do estágio possuam composição diferente das correntes de entrada.

Segundo FOUST et al. (1982) um estágio ideal, também denominado de estágio de equilíbrio ou estágio teórico, é uma etapa do processo onde duas ou mais correntes são colocadas em contato. Conseqüentemente ocorrerá transferência de massa entre as fases até que o equilíbrio seja alcançado e as novas fases formadas são separadas.

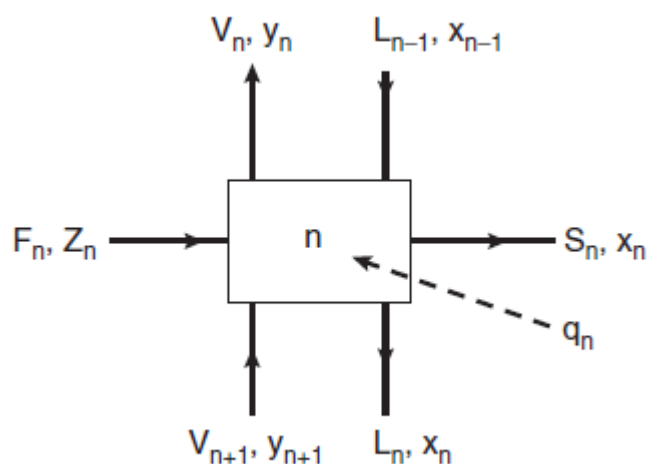
Mesmo que as condições de equilíbrio sejam raramente alcançadas em um equipamento real, o estágio de equilíbrio é um modelo físico útil para a análise das operações em estágios. Um modelo esquemático de um estágio de equilíbrio é representado na Figura 3.4, onde as correntes colocadas em contato são  $x_{n-1}$  e  $y_{n+1}$ .



**Figura 3.4** - Estágio de Equilíbrio

Fonte: Foust, 1982

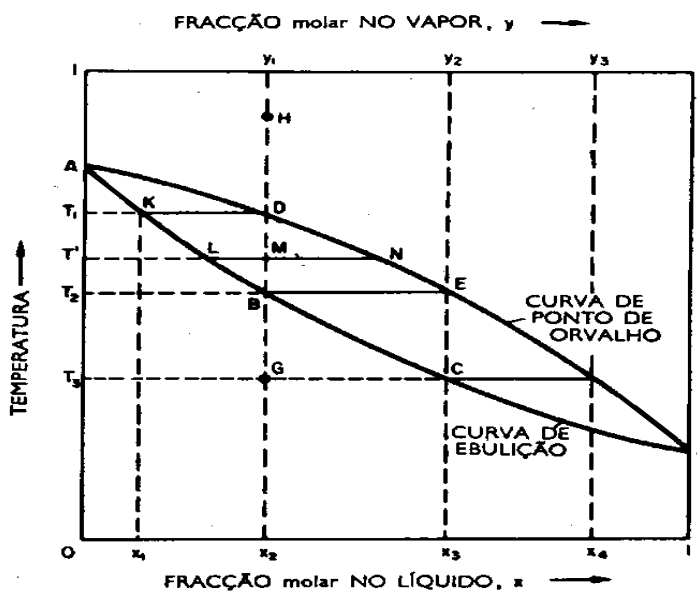
No modelo as correntes de entrada e de saída de vapor do prato estão completamente misturadas e com composição  $y_{n+1}$  e  $y_n$  respectivamente. Já a composição do líquido varia entre  $x_{n-1}$  e  $x_n$  para as correntes que entram e saem do prato. As correntes  $L_n$ ,  $x_n$  e  $V_n$ ,  $y_n$  que estão deixando o prato após transferência de massa, encontram-se em equilíbrio formando assim um estágio ideal (Figura 3.5).



**Figura 3.5** - Estágio Ideal de Equilíbrio

Fonte: Coulson e Richardson, 2005

COULSON E RICHARDSON (1996) apresentam o resultado do equilíbrio da composição de um vapor com um líquido em um diagrama temperatura x composição (Figura 3.6). No diagrama a curva ABCJ indica à composição do líquido que ferve a uma temperatura qualquer, e a curva ADEJ a correspondente composição do vapor a essa temperatura.



**Figura 3.6** - Diagrama temperatura x composição

Fonte: Coulson e Richardson, 1996

Utilizando o gráfico acima para análise do processo de destilação do PLO com alta acidez, devido principalmente à presença dos ácidos carboxílicos na mistura, é possível obter a curva de ebulição ABCJ. Para isso aplicamos a regra da alavanca, onde para uma mistura de PLO e Ácidos Carboxílicos, representamos em abscissa a fração do componente mais volátil (Ácidos Carboxílicos) no líquido e em ordenada a temperatura a qual a mistura se ferve. A curva correspondente do ponto de orvalho ADEJ indica a temperatura a qual um vapor de composição y começa a condensar.

Para COULSON E RICHARDSON (2005) a coluna de destilação industrial apresenta essencialmente uma serie de estágios de equilíbrio nas

quais os procedimentos de vaporização parcial e condensação parcial se efetua simultaneamente.

### 3.3.3 Estágio de Real

Os estágios são construídos em coluna vertical, de modo que o líquido possa fluir descendentemente, por gravidade, de estágio para estágio. O gás escoar para cima em virtude da diferença de pressão mantida por um compressor, ou por um soprador, ou ainda por um refeedor. Os estágios reais numa coluna vertical são denominados pratos, bandejas ou seções de enchimento.

Para COULSON E RICHARDSON (2005) a função dos pratos é aumentar a concentração do componente volátil no vapor, ou seja, no produto do topo da coluna, enquanto o líquido que permanece no condensador se torna cada vez mais rico no componente menos volátil.

Para FOUST et al. (1982), o diâmetro do prato é determinado primordialmente pelo volume da fase gasosa que passa pela coluna. Assim, não é desejável ter o gás a uma velocidade muito alta ao passar pelos pratos, devido esta condição provocar uma alta queda de pressão. Esta queda de pressão pode impor maior distância entre os pratos a fim de se ter uma pressão hidrostática suficiente para o líquido escoar de um prato para outro.

#### 3.3.3.1 Rendimento de Um Prato

As variáveis que afetam o rendimento de um prato em uma coluna de destilação são aquelas que afetam a área e o tempo de contato das fases líquido e vapor, estas características são: Passo, altura do vertedor, arranjo e

diâmetro dos orifícios, espessura do prato, fração de área livre, escoamento do líquido, tipo e localização dos vertedores de entrada e saída.

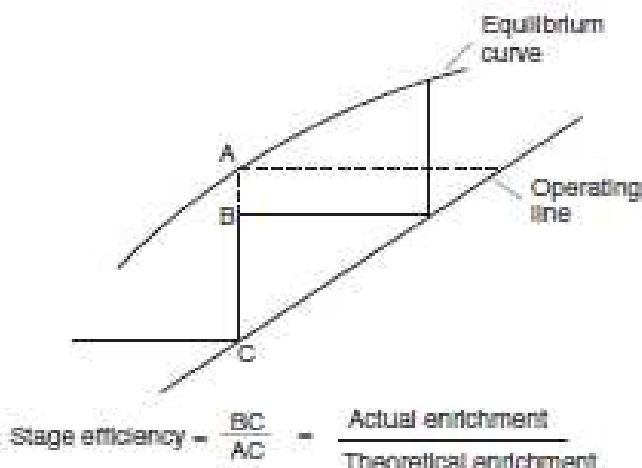
Conforme FOUST et al. (1982) a temperatura e o volume dos materiais em ebulição dependem da pressão. As pressões elevadas podem ser usadas para diminuir os volumes ou aumentar as temperaturas a fim de facilitar a condensação; mas também pode ser que se precise de pressões baixas para abaixar o ponto de ebulição além do ponto de decomposição térmica.

Para um único prato ideal MURPHREE (1925) afirma que o rendimento ( $E_M$ ) consiste no quociente entre a variação real que se consegue e a que ocorreria se tivesse sido alcançado o equilíbrio entre as correntes  $y_n$  e  $x_n$ . Assim, para avaliar o rendimento do prato expresso em termos de vapor usamos a equação (3.7), Murphree determina o  $E_{MV}$  como:

$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_e - y_{n-1}} \quad (3.7)$$

Onde  $y_n$  é fração molar na fase vapor na saída do prato (n),  $y_{n-1}$  é fração molar na fase vapor na entrada do prato (n) (na saída do prato (n-1)) e  $y_e$  é a fração molar na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida que está saindo do prato (n).

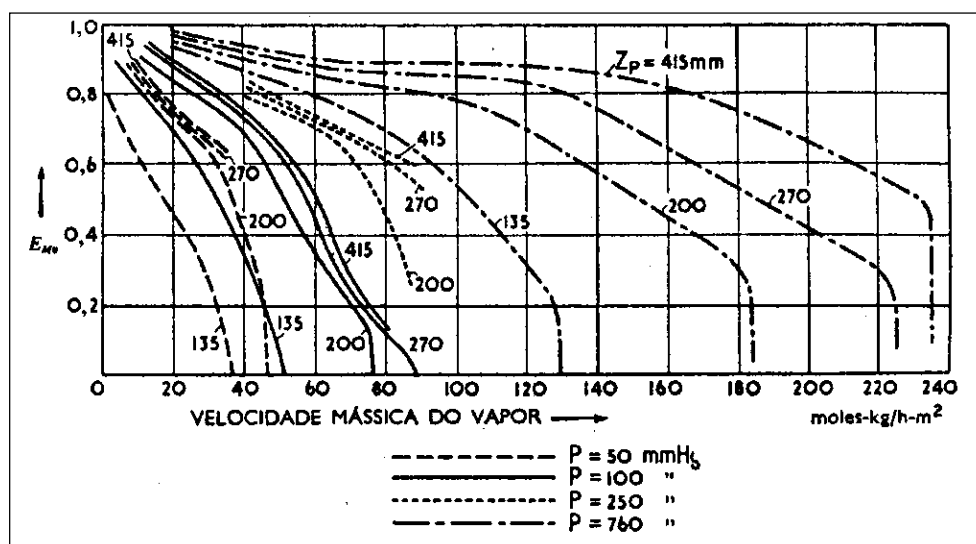
COULSON E RICHARDSON (2005) demonstra graficamente o quociente BC/AC que representa o rendimento de Murphree para um prato (Figura 3.7). Onde para qualquer linha operatória A, o enriquecimento que se conseguiria com um prato ideal é AC e o que se consegue com um prato real é BC.



**Figura 3.7** - Rendimento de Murphree para um prato

Fonte: Coulson e Richardson, 2005

Trabalhando em diversas pressões, KIRSCHBAUM (1948) conseguiu avaliar o rendimento de prato  $E_{MV}$  em função da velocidade mássica, para vários espaçamentos dos pratos e pressões (Figura 3.8). Os resultados apresentam que para um dado aumento na velocidade mássica, a diminuição de  $E_{MV}$  é tanto mais pronunciada quanto mais baixa for a pressão de trabalho e quanto menor for o espaçamento entre pratos.



**Figura 3.8** - Tabela de rendimento de um prato  $E_{MV}$

Fonte: Kirschbaum, 1948

McCABE E SMITH (1987) expõem que a força impulsora que vence a resistência imposta pelas perfurações e pelo líquido situado sobre os pratos é a pressão. A pressão situada abaixo dos pratos é maior do que sobre os pratos. Como para velocidades de vapor muito baixas, a eficiência dos pratos é baixa devido ao contato deficiente entre o líquido e o vapor. Para velocidades intermediárias, dentro do intervalo normal de operação, a eficiência dos pratos é máxima e praticamente independente da vazão de vapor. Para velocidades elevadas de vapor, a baixa eficiência é observada devido a existências do fenômeno de arraste.

### 3.3.4 Refluxo

O refluxo é usado, com mais generalidade, na extração em fase líquida e na destilação, embora o seu princípio seja aplicável a qualquer operação multiestágio em contracorrente. Numa destilação binária as taxas de refluxo das correntes, assim como o número de estágios de equilíbrio, determinam o grau de separação dos dois componentes presentes numa dada carga inicial.

No processo de fracionamento do ar para que se consiga um produto de topo (D) e um produto de fundo (B) com a pureza mais alta possível utiliza-se o refluxo, que é adicionado no topo da coluna superior. A diferença de densidades entre as correntes de líquido (L) e vapor (V) é suficiente para estabelecer o escoamento gravitacional em contracorrente da corrente de refluxo.

De acordo com FOUST et al. (1982) o refluxo é especialmente benéfico nos sistemas líquidos ternários com dois pares de componentes parcialmente miscíveis. Nestes sistemas, é possível ter uma separação com

um extrato contendo uma quantidade desprezível do componente inerte do refinado, e um refinado com uma quantidade também desprezível de soluto.

### 3.4 PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

O estudo da extração líquido-líquido de ácidos orgânicos teve início na metade do século passado. Os primeiros trabalhos publicados referem-se ao estudo da recuperação de ácido láctico de meios fermentativos, empregando aminas, alcoóis e cetonas como extratores (MORAES, 2011).

O processo de Extração Líquido-Líquido é a operação no qual um composto dissolvido em uma fase líquida é transferido para outra fase líquida. A fase líquida, que contém o composto a ser separado, é denominada de solução e o composto a ser separado é denominado de soluto. A fase líquida, utilizada para fazer a separação do soluto, é denominada de solvente. O solvente deverá ser o mais insolúvel possível na solução (ROITMAN 2002).

FOUST et al. (1982) descrevem a extração líquido-líquido como a transferência de uma solução para outra fase líquida que é relativamente insolúvel na primeira solução. Em muitos casos, os dois solventes são parcialmente solúveis um no outro, além do que a concentração do soluto pode influenciar na solubilidade mútua dos solventes.

A extração líquido-líquido (ELL) mostra-se como uma alternativa para a desacidificação, tornando-se mais viável quando o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto é relativamente elevado (REIPERT, 2005). Este processo de separação encontra aplicação especialmente em casos no qual a destilação não é adequada. Isto ocorre quando o soluto é termosensível, ou a volatilidade relativa de dois dos componentes da mistura é próxima à unidade. A baixa concentração do soluto na mistura e a formação de azeótropos



também justificam a substituição da destilação pela extração líquido-líquido (ROBBINS e CUSACK, 1999).

A extração líquido-líquido é usada para recuperar componentes desejados a partir de uma mistura líquida bruta ou para remover contaminantes indesejados. No desenvolvimento de um processo, deve-se selecionar o solvente ou a mistura de solvente a ser usado, como recuperar o solvente a partir do extrato, e como remover os resíduos de solvente remanescentes do refinado (FRANK et. al., 2008).

Um processo de extração líquido-líquido produz uma corrente rica em solvente chamada “extrato” que contém uma porção da alimentação e uma corrente alimentação sem os componentes extraídos chamada “refinado”. De acordo com a natureza do composto que se quer extrair da solução, isto é, o soluto, basicamente, há dois tipos de extração:

- a) extração de substâncias indesejáveis – o soluto é uma impureza que deverá ser retirada da solução. O produto desejado neste processo de separação é a solução livre do soluto.
  
- b) extração de substâncias nobres – o soluto é, neste caso, o composto desejado após a operação de separação, o restante da solução é o produto indesejável do processo.

A extração líquido-líquido (ELL) oferece uma alternativa potencial para a desacidificação do óleo bruto quando o conteúdo de AGL é relativamente alto, ou quando, as altas temperaturas de desodorização são inaceitáveis. Para a extração de AGL do óleo, os solventes usuais são alcoóis de cadeia curta, nos quais, uma baixa solubilidade dos triacilglicerois no solvente, pode ser ajustada pela adição de água (HAMM, 1992).

A extração líquido-líquido (ELL) mostra-se como uma alternativa para a desacidificação, tornando-se mais viável quando o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto é relativamente elevado (REIPERT, 2005). Para Rodrigues (2004) a razão potencial deste processo está no fato de consumir menor quantidade de energia, pois é realizada a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Por ser um método de separação que exige a introdução de uma nova substância, a ELL raramente trabalha como uma única operação, sendo geralmente associada à destilação/evaporação para recuperação/purificação do solvente, do extrato e/ou do refinado. Por isso é aplicada nos casos em que um método direto se apresenta antieconômico ou impraticável, como nos casos em que os componentes são pouco solúveis, têm baixa volatilidade relativa, são sensíveis à temperatura, têm pontos de ebulição próximos ou quando o componente desejado é pouco volátil e está presente em pequena quantidade na solução (CUSACK & FREMEAUX, 1991).

#### 3.4.1 Balanço de Massa

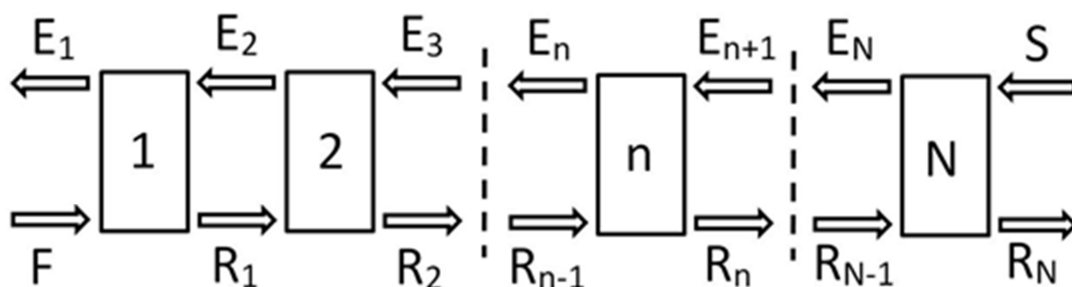
Os extratores podem genericamente ser operados em corrente cruzada ou em contracorrente. O modo de corrente cruzada é principalmente usado em operações descontínuas (batch). Os extratores batch têm sido tradicionalmente usados em processos de baixa capacidade que envolve multiprodutos, tais como os existentes nas indústrias farmacêuticas e agroquímicas. Para operar com grandes volumes é mais eficiente utilizar colunas conforme **Figura 3.9** ou misturadores/decantadores em contracorrente. A operação em contracorrente mantém o gradiente de concentrações (“driving force” da extração) e assim permite performances ótimas.



**Figura 3.9** - Extração Líquido-Líquido

Fonte: Labvirtual, acessado em dezembro 2014.

Analisando o comportamento de um processo em contracorrente, a corrente de alimentação ( $F$ ), que contém o componente que se deseja extrair (soluto), é bombeada por uma extremidade do equipamento e a corrente solvente ( $S$ ) entra pela outra extremidade, conforme Figura 3.10. As correntes de extrato ( $E$ ) e refinado ( $R$ ) escoam em contracorrente entre os  $N$  estágios e as correntes de saída são: extrato  $E_1$  proveniente do 1º estágio e refinado  $R_N$  proveniente do último estágio  $N$  (GEANKOPLIS, 2003).



**Figura 3.10**– Fluxos do processo em contracorrente de  $N$  estágios teóricos.

Ainda de acordo com Geankoplis (2003), o balanço global em todos os estágios da coluna pode ser definido conforme a equação (3.10). Onde  $M$  vazão mássica total do sistema,  $F$  vazão mássica de alimentação,  $S$  vazão mássica de solvente (g/min),  $R_N$  vazão mássica da corrente refinado na saída da coluna,  $E_1$  vazão mássica da corrente extrato na saída da coluna.

$$F + S = R_N + E_1 = M \quad (3.10)$$

Ao termino do balanço global, devem ser estabelecidos balanços em cada estágio da coluna para determinar as composições em cada estágio e o número de estágios necessários para atingir a composição de  $R_N$  proveniente do último estágio  $R_N$ .

Fazendo o balanço no estágio 1 encontramos a equação (3.11):

$$F + E_2 = E_1 + R_1 \quad (3.11)$$

Fazendo o balanço para o estágio  $n$  encontramos a equação (3.12):

$$R_{n-1} + E_{n+1} = E_n + R_n \quad (3.12)$$

Rearranjando a equação (3.12) para obter a diferença de vazão mássica ( $\Delta$ ) encontramos a equação (3.13):

$$F - E_1 = R_1 + E_2 = \Delta \quad (3.13)$$

O valor de  $\Delta$  constante em todos os estágios, é expresso na equação (3.14):

$$\Delta = F - E_1 = R_n - E_{n+1} = R_{N-1} - E_N = \dots \quad (3.14)$$

A eficiência da extração também depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Para alguns sistemas, o valor da constante de distribuição, entre as fases pode ser aumentado pelo ajuste do pH, para prevenir a ionização de ácidos ou bases pela formação de par iônico com solutos ionizáveis; pela formação de complexos lipofílicos com íons metálicos ou pela adição de sais neutros (FACCHINI e PASQUIM, 1998).

### 3.4.2 Estágios Teóricos

O modo mais utilizado para o projeto de colunas de extração operando de modo contínuo e em contracorrente é pelo cálculo do número de estágios teóricos necessários para que se atinja certa concentração de componente extraído (TREYBAL, 1963).

Treybal (1963) estabeleceu as bases e desenvolveu equações necessárias para o cálculo do número de estágios teóricos em uma coluna de extração líquido-líquido operando de modo contínuo, em contracorrente e sem refluxo. Pelas equações apresentadas, observa-se que o coeficiente de transferência de massa possui grande importância e relaciona-se inversamente ao número de estágios teóricos, ou seja, quanto maior seu valor, menor é o número de estágios teórico do equipamento e conseqüentemente, menor é a altura equivalente da coluna.

### 3.4.3 Equilíbrio Termodinâmico

No processo de extração líquido-líquido, a separação depende do equilíbrio termodinâmico de partição do componente de interesse entre as duas fases líquidas. Esse processo de partição é quantificado pelo coeficiente de distribuição,  $K_D$ , definido na equação (3.15) pela razão entre as

atividades deste componente nas fases orgânica e aquosa, no equilíbrio (ROBBINS e CUSACK, 1999)

$$K_D = \frac{C_{eq,org} * \gamma_{org}}{C_{eq,aq} * \gamma_{aq}} \quad (3.15)$$

Onde  $C_{eq,org}$  e  $C_{eq,aq}$  são as concentrações do componente de interesse nas fases orgânica e aquosa, respectivamente, no equilíbrio e  $\gamma$  é o coeficiente de atividade. O valor de  $k$  não é necessariamente maior que 1,0, embora valores elevados sejam desejáveis, uma vez que uma menor quantidade de solvente será necessária para a extração (PINA, 2001).

A determinação do coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) é importante no estudo da extração líquido-líquido, uma vez que pode ser utilizado na escolha de solventes para a extração. A partir do coeficiente de atividade também é possível caracterizar o comportamento do componente de interesse no solvente, em termos da interação entre estes (GRACIA-FADRIQUE et al., 2002).

Valores de  $\gamma$  podem ser obtidos experimentalmente ou por métodos semi-empíricos. Entre os experimentais, o mais utilizado é a determinação a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor (SMITH et al., 2000). Entretanto este método não é preciso, para substâncias com baixa volatilidade. Entre os semi-empíricos, podem-se citar os métodos ASOG e UNIFAC (POLING et al., 2000).

Existe uma analogia, que se pode fazer, entre os processos de esgotamento e ou absorção em relação ao processo de extração. A fase líquida do solvente, o extrato, pode ser considerada como a fase vapor, enquanto que a fase líquida da solução, o refinado, pode ser considerada a

fase líquida. Na absorção e no esgotamento, quando as duas fases entram em equilíbrio, não há mais alteração da composição nem da fase líquida, nem da fase vapor. Da mesma forma na extração, quando é atingido o equilíbrio entre as fases, então não haverá mais alteração das composições do extrato e do refinado (ROITMAN 2002).

### 3.5 SIMULAÇÃO

O uso da simulação de processo como ferramenta auxiliar ao desenvolvimento de soluções e aperfeiçoamento das rotas tecnológicas teve início em 1950, quando Rose e Williams (1950) escreveram o primeiro programa para a solução estacionária de uma coluna de destilação binária na linguagem da máquina IBM 702, a de maior capacidade da época. Essa metodologia tornou-se tendência dali em diante, sendo aplicadas soluções estacionárias para unidades específicas. Os desenvolvimentos, então, estavam progredindo rapidamente, assim, em 1953, a American Institute of Chemical Engineers (AIChE) teve seu primeiro anuário de Computação em Engenharia Química.

O desenvolvimento do FORTRAN, pela IBM, em 1954, possibilitou a base para a indústria química entrar nos cálculos computacionais mais complexos. Os anos 50 podem ser caracterizados como o período das descobertas (LACEY e SVRCEK, 1990)

O resultado mais importante dos simuladores de processo nos processos químicos é representar em um modelo manipulável as respostas do processo real, para a realização de simulações de condições de operação, otimização, desenvolvimento, pesquisa e mesmo modificações na unidade. Com isto, podem-se observar mais claramente as relações de causa-efeito

entre as variáveis. Entendendo melhor estas relações, diversas oportunidades de melhoria poderão ser identificadas (CORDEIRO 2011).

O simulador de processo pode ser utilizado em todas as fases da vida útil de uma unidade de processamento, desde a síntese do processo, até sua operação, assim como estudos econômicos para a otimização (FRUEHAUF e MAHONEY, 1994). A crescente demanda em produtos, com qualidades cada vez mais rigorosas, tem levado as unidades industriais a operarem seus processos cada vez mais próximos de suas restrições. Isto faz com que a engenharia de controle de processos necessite cada vez mais de modelos realistas, em estado estacionário e dinâmico, para analisar melhor a estabilidade, robustez e desempenho dos sistemas de controle dos processos químicos (BRAVO, 2005).

O Hysys trata-se de um programa de simulação e modelagem utilizado comumente nas indústrias químicas e de óleo & gás. Esta ferramenta é capaz de modelar o projeto conceitual, otimizar e fazer monitoração de performance de uma planta de processos. Além de possuir uma vasta biblioteca de elementos químicos, modelos de reações, equipamentos e ciclos.

É economicamente viável, mais rápido e seguro, realizar estes estudos através de simuladores de processo do que testes experimentais na unidade em operação. Isto não quer dizer que testes reais não devam ser feitos, pois são extremamente importantes para a validação dos modelos e a verificação de novas opções de modelo (LUYBEN, 1996).



## 4 METODOLOGIA

A análise comparativa dos processos de desacidificação do produto líquido orgânico obtido através do craqueamento termoquímico catalítico, proposto nesse trabalho, utilizará como matéria prima o óleo de palma bruto. Para o desenvolvimento do projeto foi utilizado o simulador ASPEN HYSYS na Versão 8.4, parte integrante do pacote computacional Aspen ONE da Aspen Technology. A avaliação não se restringe apenas ao âmbito químico e termodinâmico, mas também no campo da análise de viabilidade econômica.

A caracterização do produto líquido orgânico (PLO) considerado como corrente de alimentação dos processos a serem analisados nesse trabalho foi obtido através de experimentos de craqueamento termocatalítico em escala piloto e o processo de destilação fracionada em escala de bancada realizado por LHAMAS (2013) no laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFGA).

No estudo de LHAMAS (2013) o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeisguineensis*) bruto foi realizado utilizando como catalisador carbonato de cálcio com 5, 7,5 e 10 %, a uma temperatura de 430°C. Após análise qualitativa e quantitativa o estudo conclui que o craqueamento com 10% de  $\text{CaCO}_3$  apresentou maior quantidade em hidrocarbonetos (63,34%).

Assim, com base nos resultados das análises cromatográficas realizadas no laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFGA) e apresentados no estudo da LHAMAS (2013), que permitiram a quantificação dos hidrocarbonetos e a identificação dos compostos oxigenados tais como ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois, éteres, aldeídos, presentes no PLO craqueado com 10% de  $\text{CaCO}_3$ , foi caracterizado

a corrente de alimentação dos processos de desacidificação no simulador HYSYS. A Tabela 4.1 mostra a análise cromatográfica do PLO craqueado com 10% de  $\text{CaCO}_3$ .

**Tabela 4.1** - Identificação dos picos no PLO com 10% de  $\text{CaCO}_3$

Picos	Tempo de Retenção (min)	Composto	Fórmula	Composição (%)
1	3,431	Nonano	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	1,295
2	3,931	Decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	1,235
3	4,640	Undecano	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	1,909
4	5,038	5-Undeceno	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	1,432
5	5,522	Dodecano	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	2,339
6	5,981	Ciclododecano	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	1,326
7	6,507	Tridecano	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	4,193
8	6,990	1-Tridecano	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	2,711
9	7,519	Tretadecano	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	4,597
10	8,009	2-Tretadecano	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	6,245
11	8,525	Pentadecano	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	8,454
12	9,001	1-Pentadeceno	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	5,159
13	9,483	Hexadecano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	3,116
14	9,720	Heptycyclohexano	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	2,440
15	9,952	1-Heptadeceno	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	4,096
16	10,412	Heptadecano	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	3,969
17	10,631	8-Heptadeceno	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	3,052
18	10,862	1-Heptadeceno	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	1,830
19	14,905	2-Heptadecanone	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}$	12,156
20	15,458	3-Octadecanone	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}$	3,767
21	16,389	Cyclotetracosane	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}$	3,942
22	16,792	2-Nonadecanone	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$	2,683
23	17,076	9-Octadecen-1-ol, (Z)-	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$	4,783

Picos	Tempo de Retenção (min)	Composto	Fórmula	Composição (%)
24	18,213	1-Methylcyclooctanol -	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	1,430
25	19,645	7-Octadecanone	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	1,898
26	25,165	n-Hexadecanoicacid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	9,944

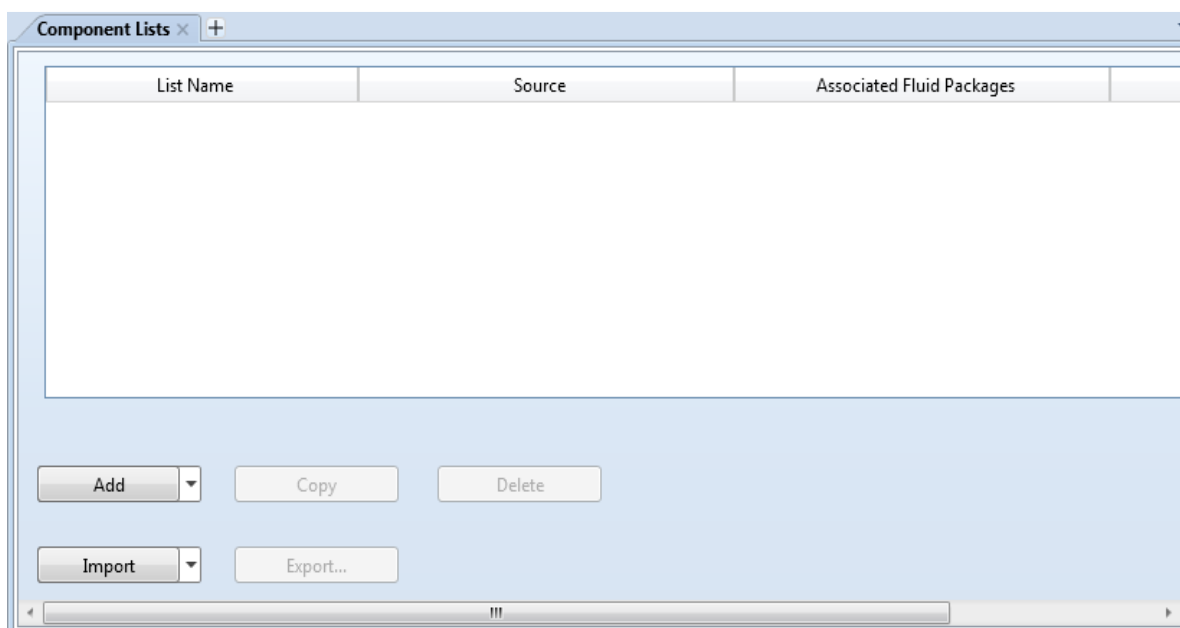
Fonte: LHAMAS (2004)

## 4.1 DESENVOLVIMENTO DA SIMULAÇÃO NO HYSYS

O desenvolvimento da simulação dos processos de desacidificação a serem comparados, empregando o simulador ASPEN HYSYS, tem como fundamento principal representar virtualmente as reações e operações unitárias envolvidas no projeto. A metodologia de análise do HYSYS consiste em utilizar equações para o cálculo da constante de equilíbrio e da entalpia para resolver as equações de balanço de massa, de energia e de equilíbrio na iteração interna, e, após atualizar o cálculo da constante de equilíbrio e da entalpia em uma interação externa. Os critérios para convergência na interação interna são os erros do balanço de energia e nas especificações, e na interação externa é o erro na fração molar da fase vapor.

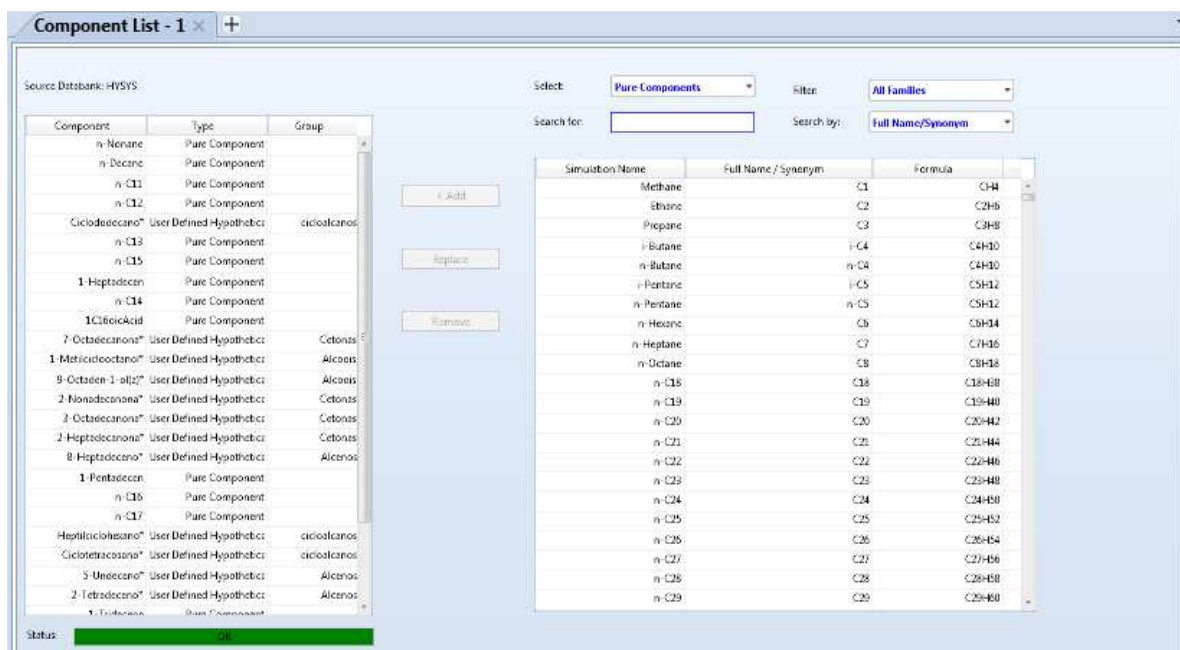
### 4.1.1 Componentes Puros

Assim, com base no guia de operações da Aspen (2005), para iniciar a simulação no software HYSYS é necessário à seleção dos componentes químicos envolvidos e do modelo termodinâmico que será utilizado para descrever o equilíbrio de fases, no cálculo dos balanços de massa e energia dos equipamentos. A interface inicial do simulador para escolha dos componentes puros e hipotéticos é apresentado na Figura 4.1.



**Figura 4.1-** Interface Inicial para escolha de componentes.

Para darmos prosseguimento ao processo é necessário clicarmos na aba “componentes” e em seguida “Add”, após isso abrirá uma interface onde será permitida a seleção dos componentes puros utilizados na simulação (Figura 4.2).



**Figura 4.2 -** Interface do cadastramento das substâncias.

#### 4.1.2 Componentes Hipotéticos

O HYSYS permite a criação de componentes não existentes na base de dados, ou hipotéticos, a partir do “Hypo Manager”. Componentes hipotéticos podem ser compostos puros, misturas conhecidas ou desconhecidas, ou então sólidos. Pode-se também converter (ou clonar) componentes da base de dados do HYSYS em componentes hipotéticos, o que permite alterar os valores das propriedades existentes na base de dados (TRINDADE et al, 2005).

Existe uma vasta gama de métodos de estimativa para os diversos “HypoGroups” (hidrocarbonetos, álcoois, etc.) de modo a assegurar a melhor representação do comportamento do componente hipotético na simulação. Adicionalmente, são fornecidos métodos de estimativa das interações binárias entre os componentes hipotéticos e os existentes na base de dados.

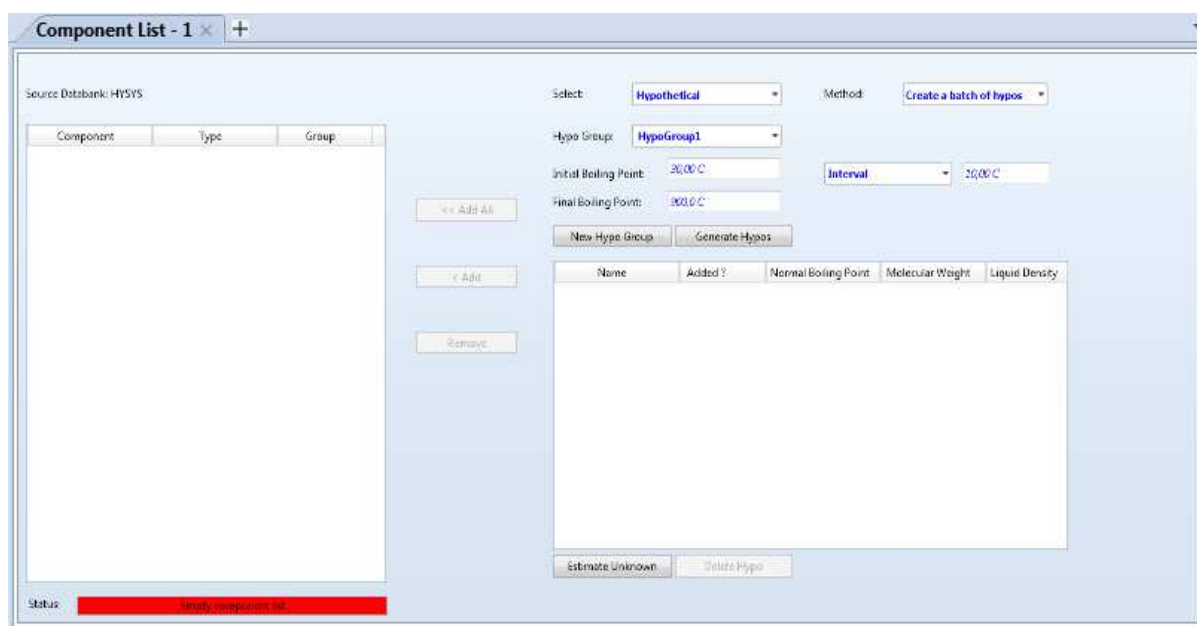
Os componentes hipotéticos identificados no PLO definido no estudo da LHAMAS (2013) e cadastrados no HYSYS encontram-se definidos na Tabela 4.2

**Tabela 4.2** - Componentes hipotéticos cadastrados.

Picos	Tempo de Retenção (min)	Composto	Fórmula	Composição (%)
4	5,038	5-Undeceno	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	1,432
6	5,981	Ciclododecano	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	1,326
10	8,009	2-Tretadecano	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	6,245
14	9,720	Heptycyclohexano	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	2,440
17	10,631	8-Heptadeceno	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	3,052
19	14,905	2-Heptadecanone	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	12,156
20	15,458	3-Octadecanone	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O	3,767

Picos	Tempo de Retenção (min)	Composto	Fórmula	Composição (%)
21	16,389	Cyclotetracosane	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>	3,942
22	16,792	2-Nonadecanone	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O	2,683
23	17,076	9-Octadecen-1-ol, (Z)-	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	4,783
24	18,213	1-Methylcyclooctanol -	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	1,430
25	19,645	7-Octadecanone	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	1,898

O cadastro dos componentes hipotéticos é realizado no HYSYS selecionando a página “Hypotheticals” no “SimulationBasis Manager”. Na secção “HypotheticalGroup”, pressione o botão “Add” para criar um novo grupo hipotético. Conforme Figura 4.3 imediatamente o simulador atribui a este grupo o nome “HypoGroup1”.



**Figura 4.3-** Interface para o cadastro das substâncias hipotéticas

Segundo TERIBELE (2009), quanto mais propriedades físicas experimentais das substâncias envolvidas forem fornecidas para as

simulações, maior será a precisão da representação do processo real pelo programa.

Adicionalmente, ao cadastrar um componente hipotético é necessário informar algumas propriedades das substâncias envolvidas, tais como ponto de ebulição, densidade, peso molecular, e também as propriedades críticas. Entretanto, informando o peso molecular e o ponto normal de ebulição, o programa consegue estimar todas as demais propriedades empregando métodos preditivos selecionados internamente pelo próprio simulador.

#### 4.1.3 Pacotes Termodinâmicos

Para execução dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor, assim como, para o cálculo de massas específicas de líquidos em sistemas de hidrocarbonetos, foi selecionada como modelo de coeficientes de atividade o foi selecionado o General-NRTL, que é uma variação do modelo NRTL tradicional, disponibilizada pelo ASPEN HYSYS.

O NRTL, que é uma extensão da equação de Wilson que utiliza a mecânica estatística e a teoria da célula líquida para representar a estrutura da fase líquida. Este modelo de coeficientes de atividade é capaz de representar o comportamento dos equilíbrios de fases líquido-vapor, líquido-líquido e vapor-líquido-líquido. As equações do modelo NRTL para os coeficientes de atividade são descritas a seguir:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (4.9)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (4.10)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12})G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad (4.11)$$

Onde:  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$  e  $\alpha$  são os parâmetros de interação binária.

O modelo General-NRTL foi também escolhido devido a sua capacidade de descrever o equilíbrio de fases de misturas de substâncias orgânicas com água, incluindo as que apresentam miscibilidade parcial, conforme descrito na literatura (KORETSKY, 2007). Com o General-NRTL é possível utilizar mais parâmetros de interação binária para melhor representar as interações dos subsistemas binários que constituem a mistura multicomponente. Com isso obter resultados mais precisos e consistentes.

Para predição dos dados de equilíbrio, foi utilizado o método de contribuição de grupos UNIFAC, baseando-se nas informações fornecidas sobre as substâncias durante o seu cadastramento. Os parâmetros de interação binária para o sistema multicomponente, utilizados nas simulações e obtidos pelo ASPEN HYSYS são apresentados na Tabela 4.3.



**Tabela 4.3 - Parâmetros de interação binária do modelo General-NRTL determinados pelo ASPEN HYSYS. (Parte 1)**

	n-Nonane	n-Decane	n-C11	n-C12	Ciclododecano*	n-C13	n-C15	1-Heptadecen	n-C14	1C16oicAcid
n-Nonane	-	50,67656886	68,48408363	-21,8225706	61,66589079	-72,72474962	240,4732718	327,337691	216,1369841	-463,8775086
n-Decane	-49,27968707	-	50,63785092	70,28251383	58,14299813	103,1492331	216,3654635	219,4359723	-73,87518975	-397,6699639
n-C11	-60,08739288	-49,16058819	-	51,52977727	64,26006464	64,34777223	-71,15655754	121,0334408	104,3554816	-335,0231505
n-C12	31,09332021	-59,94261849	-49,24287944	-	103,0814701	49,5400543	102,7122112	39,16897615	58,61892365	-275,719414
Ciclododecano*	-55,56599057	-50,62200746	-49,74522336	-75,0076411	-	126,9547951	203,0761786	43,8362634	161,9834497	-326,8249389
n-C13	89,66458081	-85,97621492	-56,49697219	-48,65476856	-90,23931951	-	62,15169763	-80,94036625	49,73605841	-217,3793542
n-C15	-184,0705265	-172,1808789	91,85379876	-87,11495818	-126,5576548	-53,94812657	-	80,31111543	47,50891849	-105,8233141
1-Heptadecen	-349,3860916	-243,9169282	-141,3805946	-52,10148751	-62,05736079	83,26056947	-61,44118272	-	74,72059393	58,21516928
n-C14	-176,3993793	90,57209288	-88,77125963	-53,85025718	-108,7046867	-48,68421163	-46,53918102	-64,95518334	-	-160,9042748
1C16oicAcid	1028,52551	967,6672035	906,7769374	846,9695455	917,3433905	786,380381	670,9901772	381,7052411	727,5100732	-
7-Octadecanona*	748,1607922	713,2437393	667,8809771	605,3591224	688,9835002	582,0272344	464,9010419	-32,37101974	523,9650797	-97,91832789
1-Metilciclooctanol*	1469,927496	1392,507206	1320,234572	1252,525582	1327,862358	1188,950994	1073,657154	698,8795852	1129,510685	-234,3949915
9-Octaden-1-ol(z)*	1616,923787	1564,351749	1511,645807	1458,606318	1521,441282	1407,186774	1307,876124	953,9339983	1357,141685	-603,6986061
2-Nonadecanona*	894,6995789	860,7188822	812,3099299	758,6420999	823,7944245	702,8068842	599,0547277	353,0895202	651,8182825	-114,644712
3-Octadecanona*	748,1607922	713,2437393	667,8809771	605,3591224	688,9835002	582,0272344	464,9010419	-32,37101974	523,9650797	-97,91832789
2-Heptadecanona*	883,5924771	835,6315688	773,355265	712,3930135	788,8485046	654,7940033	541,3717851	285,3315296	594,4480853	105,7911268
8-Heptadeceno*	241,4259719	-167,3211808	-165,6983098	-147,1506779	329,896236	-86,18405994	-50,1684523	-51,0135381	90,24093417	64,02712024
1-Pentadecen	-240,9431177	-78,7754593	116,6524427	39,03006536	108,0729646	-70,12431419	-94,65518085	-11,18661286	-60,60570535	-51,21193768
n-C16	-187,0675337	-177,4559184	-131,5008836	91,5783954	112,2009146	-77,55881776	-48,46789149	-125,4330266	-52,09948623	-53,22760148
n-C17	245,2043423	-177,0603018	-167,3940304	-128,9352583	312,2018011	-75,30435354	-51,63261575	-58,08916826	37,52913598	-3,88840975
Heptilciclohexano*	-94,19782782	-51,33994377	-48,44393678	-47,03248886	-48,65736871	14,19636018	-101,5233981	-87,44765575	-23,6764245	-267,1857758
Ciclotetracosano*	939,3398791	850,4899176	766,9762772	668,0738883	921,895877	601,4879805	447,9659713	-5,038744934	539,9655527	282,4709733
5-Undeceno*	-88,01831608	-9,344991211	84,58659156	99,00982881	-25,73952583	146,4419975	-408,5804855	-234,8007812	73,05727284	-50,98435656
2-Tetradeceno*	-175,7949473	91,26625642	-80,65454714	-53,5454676	-97,98624252	-48,4394377	-45,58557508	27,11236952	-47,70039698	126,6528217
1-Tridecene	4,080889591	71,5245504	95,21396995	-88,55811577	-107,8166568	-75,31098657	-116,4328174	72,91821423	-103,0756103	-162,5188072
H2O	2088,602345	2088,602345	1976,753375	1978,602314	1976,752526	1978,602314	1978,602314	1978,602314	1978,602314	1976,752526
Ethanol	1300,711907	1231,692625	1171,233605	1118,058878	1193,938061	1071,075019	992,3639641	706,8359452	1029,420749	-521,7160053
2-Propanol	1325,316609	1249,217042	1181,262441	1120,341307	1194,528742	1065,545786	971,2862447	655,3573939	1016,103021	-510,9414797
Methanol	944,6755937	891,5470177	846,2991168	807,4980653	862,8490321	774,0270885	719,5948304	673,0847892	745,0045317	-460,7598182

**Tabela 4.4 - Parâmetros de interação binária do modelo General-NRTL determinados pelo ASPEN HYSYS. (Parte 2)**

	7-Octadecanona*	1-Metilciclooctanol*	9-Octaden-1-ol(z)*	2-Nonadecanona*	3-Octadecanona*	2-Heptadecanona*	8-Heptadeceno*	1-Pentadecen	n-C16	n-C17
n-Nonane	-500,7270699	-87,75352556	-581,6136366	-533,393593	-500,7270699	-469,6282159	-146,1651235	224,946056	259,3247799	-155,1831319
n-Decane	-447,888073	-13,79656573	-518,3687742	-479,3957036	-447,888073	-410,9323529	250,2118471	64,98593027	235,8291054	257,0109671
n-C11	-394,3252799	55,79436765	-459,9243446	-422,1807268	-394,3252799	-346,1067221	234,0246941	-113,769137	169,4577742	230,3959194
n-C12	-334,0479512	121,8135912	-404,8328772	-365,6576774	-334,0479512	-285,1989903	194,3381522	-31,04997811	-72,14029259	172,8541882
Ciclododecano*	-396,2982384	64,52584064	-437,5445503	-417,5501297	-396,2982384	-344,0991051	-176,4242133	-96,8411164	-27,30061299	-169,5475285
n-C13	-301,0426054	184,9409467	-353,4273422	-309,0120344	-301,0426054	-228,4438834	118,0215833	90,23759871	95,24036562	101,4007894
n-C15	-191,673221	303,4205804	-258,0707963	-206,7396725	-191,673221	-118,2869651	61,5061902	119,11645	50,0685134	60,71001067
1-Heptadecen	165,9486062	499,57218	-154,0713908	-122,8918715	165,9486062	-24,79734386	56,20333748	7,56892142	151,0748991	76,98767227
n-C14	-246,2871255	245,3314235	-304,7745674	-258,2814461	-246,2871255	-170,6230647	-67,83472904	80,79848766	61,58332285	-21,49358942
1C16oicAcid	100,2976901	239,0444188	651,3110491	75,82810509	100,2976901	-148,769425	130,839764	474,6300504	616,186045	565,9535631
7-Octadecanona*	-	441,9843285	-108,6702859	58,22108215	48,73434216	96,41035613	47,72139146	233,789377	409,3572549	361,625948
1-Metilciclooctanol*	173,8084954	-	14,54183297	37,31552212	172,751183	69,33900147	-139,3736447	773,117234	1021,231027	971,9367212
9-Octaden-1-ol(z)*	419,3224144	32,02909278	-	267,0104516	424,4725255	291,0674395	60,16174345	1022,937694	1260,63319	1214,750399
2-Nonadecanona*	-50,11375824	535,4643716	2,634229997	-	8,811205784	47,61137794	130,1425151	437,1567873	550,3135024	497,0109363
3-Octadecanona*	-48,42318867	442,9326621	-112,8662491	-2,442187936	-	96,41035613	8,742064037	233,789377	409,3572549	361,625948
2-Heptadecanona*	-74,5850224	467,6048919	-40,2349456	-47,8386293	-74,5850224	-	35,85708203	382,367422	489,2266257	434,6385711
8-Heptadeceno*	-46,61733705	925,1726388	70,59047589	-105,6434112	16,69532448	4,732433077	-	139,6798405	51,88468601	48,26701305
1-Pentadecen	-118,6924592	387,6893703	-242,4256868	-219,6375254	-118,6924592	-136,3734688	-116,1321327	-	89,59282281	64,08686299
n-C16	-140,2579677	359,3686259	-213,7753984	-159,7043258	-140,2579677	-67,60230012	-49,37935306	-69,02771152	-	50,84110209
n-C17	-93,48387132	413,3803727	-171,1231724	-107,9984624	-93,48387132	-13,41284121	-47,9336029	-46,85379127	-48,45763494	-
Heptilciclohexano*	-343,5486319	130,3072416	-382,6069691	-361,0270499	-343,5486319	-280,6293109	193,2077931	-100,8756354	151,6834246	185,9274714
Ciclotetracosano*	176,7079857	712,5085419	79,41504249	166,8760628	176,7079857	276,3723466	-80,62846228	-105,2976295	269,0514536	158,6833245
5-Undeceno*	-238,4077693	-44,31128683	-92,80185191	-538,6339133	-280,0268045	203,9234628	-219,8453249	-149,0396584	-212,8806445	-225,4120509
2-Tetradeceno*	-43,3751845	606,708288	131,0381635	-48,37749279	-44,37859122	13,44788351	-112,5010762	-48,42282101	21,7768008	-85,59754098
1-Tridecene	216,5489142	266,018575	-338,5983455	-299,1022436	216,5489142	-229,166785	157,9793895	-5,072317536	-73,83103272	-67,62663386
H2O	1978,602314	675,0684212	1978,602314	1978,602314	1978,602314	1978,602314	2718,602252	1978,602314	1973,75752	1980,807846
Ethanol	76,59319277	-410,1190753	-549,1876916	-42,73760638	76,59319277	-30,75720379	2088,602345	740,4323356	959,2957296	929,7000185
2-Propanol	70,26781504	-331,5255505	-529,0693736	-48,69249723	70,26781504	-27,04556923	440,2451862	703,0440662	930,5925892	893,566612
Methanol	-72,02411224	-396,1241271	-497,199754	-191,30635	-72,02411224	-182,8280351	1978,602314	721,2013728	697,6392164	678,2659808

**Tabela 4.4 - Parâmetros de interação binária do modelo General-NRTL determinados pelo ASPEN HYSYS. (Parte 3)**

	Heptilciclohexano*	Ciclotetracosano*	5-Undeceno*	2-Tetradeceno*	1-Tridecene	H2O	Ethanol	2-Propanol	Methanol
n-Nonane	102,3643297	-402,8194686	113,8927994	219,7390297	-14,53941097	7315,349375	910,4697834	606,5988847	1580,627974
n-Decane	53,37554835	-378,2391158	39,39325212	-71,16650329	-63,4866004	10127,25201	1034,165722	713,197346	1725,464824
n-C11	48,78603431	-355,5237736	-39,24547582	98,75679581	-76,32154938	9407,120291	1152,558027	814,9121998	1863,808189
n-C12	48,62269502	-328,9549372	-35,19397244	60,05703635	113,8772819	9405,033139	1266,280801	912,3307915	1996,520317
Ciclododecano*	63,07239237	-312,6568193	35,16258116	157,3768376	141,2888996	9405,06613	1260,179446	901,8828384	1905,581929
n-C13	-9,296683808	-301,8723178	-63,47238297	50,34940892	100,466586	9405,009851	1375,900588	1005,954229	2124,315361
n-C15	127,3593113	-247,8411191	583,7875721	45,62398979	139,7267492	9403,216705	1584,447022	1183,285189	2367,519591
1-Heptadecen	88,97132694	0,930354745	441,5861648	-23,40650381	-88,34861818	9408,470973	1934,468399	1485,107869	2417,137013
n-C14	32,8077649	-278,7159966	21,40516925	47,98150095	129,3738721	9402,870301	1481,832199	1096,171914	2247,789218
1C16oicAcid	856,2428081	302,8071882	51,65026719	-37,79528342	566,6800276	9408,343862	1380,508747	1091,943877	1398,871639
7-Octadecanona*	636,958175	98,22366706	478,5441591	52,07047147	-141,4303537	9409,804189	1542,919015	1193,323486	1952,007249
1-Metilciclooctanol*	1260,025529	733,5256771	139,6063844	-124,6241003	856,1512344	4693,390249	780,2759324	541,6461424	947,465802
9-Octaden-1-ol(z)*	1467,354457	970,9551846	114,5805119	-76,62928403	1091,843692	9410,796824	1513,045975	1174,90759	1662,679467
2-Nonadecanona*	769,5181449	234,0792138	694,5055158	48,67560764	484,1850386	9407,913041	1579,745592	1240,390429	1899,396883
3-Octadecanona*	636,958175	98,22366706	400,6654247	43,6723821	-141,4303537	9409,804189	1542,919015	1193,323486	1952,007249
2-Heptadecanona*	722,55351	168,1488464	-123,1921923	-7,808958894	451,4716067	9407,596717	1432,745904	1119,653837	1721,390098
8-Heptadeceno*	-127,3391317	163,6611588	493,0739948	135,2767828	-109,2698359	2479,241207	8387,453537	3632,587617	9409,782842
1-Pentadecen	124,4896507	83,99634295	277,8077492	48,73390628	4,787182098	9405,61727	1743,350199	1322,992699	2185,046071
n-C16	-108,8472172	-132,5391384	420,5628136	-16,70421842	85,47741872	9406,929139	1684,059319	1267,60201	2483,715583
n-C17	-126,0278918	-68,15253072	485,8862778	102,0935202	71,25077687	9402,504492	1780,965402	1349,309526	2596,967874
Heptilciclohexano*	-	-316,5493991	-41,8900152	66,73620847	55,24537648	9405,014703	1373,92199	999,3367254	2037,942802
Ciclotetracosano*	721,1976128	-	1067,561378	530,0870546	-130,4702095	9402,504492	2417,565893	1875,534232	3268,794041
5-Undeceno*	85,32809598	-253,3731259	-	-64,97048858	123,335208	2479,241207	3328,520957	1661,157525	10556,05952
2-Tetradeceno*	-50,95843848	-284,7452456	174,8531633	-	2,042756169	2479,241207	5716,424005	2736,238984	9411,156812
1-Tridecene	-23,26532263	77,40737244	-58,96035408	3,625574555	-	9406,090785	1539,942809	1148,783007	1938,715963
H2O	1978,602314	1980,807846	2718,602252	2718,602252	1978,602314	-	-120,2696191	-50,11922007	-231,5074937
Ethanol	1142,470729	833,9574681	453,1369442	1154,075482	782,7856584	1329,196059	-	99,61878636	546,1583608
2-Propanol	1135,035066	748,348488	-164,4086974	194,3051311	760,2650771	1826,5178	-83,18703761	-	511,150947
Methanol	824,2228803	615,3586675	2088,602345	1976,803103	784,7817225	738,1751954	-332,0795714	-288,7836156	-

## 4.2 DIAGRAMA DE FLUXO

Para o desenvolvimento da simulação dos processos de desacidificação, a serem analisados no ambiente de simulação do software Hysys, inicialmente foi necessária a inclusão de todos os equipamentos de forma a montar um diagrama de fluxograma de análise para cada processo bem como as correntes de entrada, intermediárias e de produto final.

Com o intuito de realizar a análise comparativa dos processos de desacidificação do produto líquido orgânico obtido através do craqueamento termoquímico catalítico, realizados através dos processos de Extração Líquido-Líquido e Destilação Fracionada, foi desenvolvido um modelo de simulação considerando o processo em estado estacionário, ou seja, não foi considerado as fases transitórias de entrada em operação e de parada da unidade.

### 4.2.1 Diagrama de Fluxo do Processo de Extração Líquido-Líquido

Neste trabalho, o processo de desacidificação via Extração Líquido-Líquido foi projetado considerando uma capacidade operacional de 1000 kg de PLO na corrente de alimentação e a utilização de solvente na proporção 1:1. O desenvolvimento do diagrama de fluxo do processo foi dividido em duas etapas sendo elas:

- ✓ 1ª Etapa: Desenvolvimento do diagrama de fluxo dos testes laboratoriais realizados pela LHAMAS (2013);
- ✓ 2ª Etapa: Desenvolvimento do diagrama de fluxo com aplicabilidade comercial.

#### 4.2.1.1 Diagrama de Fluxo Teste Laboratorial

Essa fase do trabalho tem como objetivo representar no ambiente de simulação o experimento realizado em laboratório pela LHAMAS (2013) utilizando o PLO obtido através do craqueamento do óleo de palma com 10% de  $\text{CaCO}_3$ . O diagrama de fluxo consiste basicamente em três estágios de extração líquido-líquido em série, utilizando um álcool como solvente. O projeto foi concebido obedecendo as premissas e considerações descritas a seguir:

- ✓ A acidez do PLO foi representada por uma corrente de ácidos palmítico;
- ✓ O álcool utilizado como solvente na extração liq-liq será o etanol;
- ✓ A umidade do etanol foi representada por uma corrente de água.

Assim, foi desenvolvido no ASPEN HYSYS o diagrama de fluxo da desacidificação do PLO via extração líquido-líquido. Na Tabela 4.4 são apresentadas as nomenclaturas de todos os equipamentos e as condições operacionais utilizadas nas simulações do diagrama de fluxo do processo representado na Figura 4.4.

**Tabela 4.4** - Lista de Equipamentos ELL Laboratorial

TAG	FUNÇÃO	P (kPa)	T(°C)
MIX-100	Misturador PLO e Acido Palmítico	101,3	25
MIX-105	Misturador Etanol e Água	101,3	25
TEE-100	Distribuidor do Solvente	101,3	25
MIX-101	Misturador PLO e Solvente	101,3	25
1ª EXTRAÇÃO	1ª Estágio de Separação Liq-Liq	-	-
MIX-102	Misturador PLO e Solvente	101,3	25
2ª EXTRAÇÃO	2ª Estágio de Separação Liq-Liq	-	-

<b>TAG</b>	<b>FUNÇÃO</b>	<b>P (kPa)</b>	<b>T(°C)</b>
MIX-103	Misturador PLO e Solvente	101,3	25
3ª EXTRAÇÃO	3ª Estágio de Separação Liq-Liq	-	-
MIX-104	Misturador das Correntes de Extrato	101,3	25

A Tabela 4.5 apresenta as unidades de operações lógicas, balanços e tabelas de cálculos inseridas no diagrama de fluxo, bem como a sua interação com o processo.

**Tabela 4.5-** Lista de Operações Lógicas ELL Laboratório.

<b>TAG</b>	<b>FUNÇÃO</b>
BAL-1	Balanço de massa entre PLO e Solvente para manter a proporção de 1:1 com o PLO
RCY-1	Operação lógica de Reciclo para permitir “start” na simulação.
RCY-2	Operação lógica de Reciclo para permitir correções na corrente total de solvente necessária.
CONT SOLV	Spreadsheet para cálculo da massa de solvente que necessário adicionar no 2º e 3º estágios de separação, com o objetivo de manter a proporção de 1:1 com o PLO.
DEM SOLVENTE	Spreadsheet para cálculo da demanda de solvente total, necessária para atender os 3 estágios de separação.

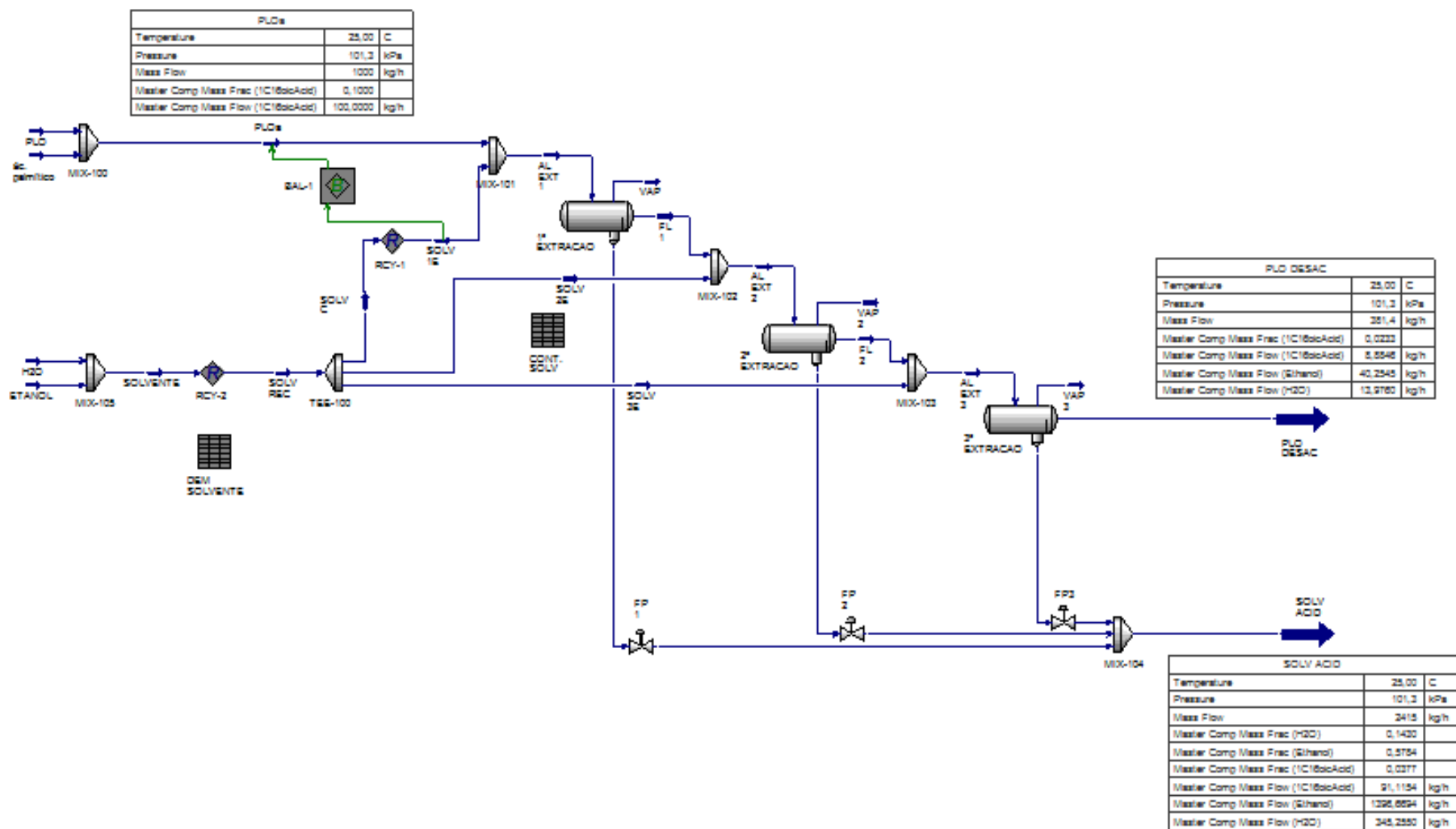


Figura 4.4 - Processo de desacidificação via Extração Líquido-Líquido Laboratorial

#### 4.2.1.2 Diagrama de Fluxo Extração Líquido-Líquido

O diagrama de fluxo do processo de extração líquido-líquido, desenvolvido nessa etapa do projeto, teve como objetivo representar no ambiente de simulação uma planta comercial com a capacidade de desacidificar 1000 kg de PLO, para mensurar a eficiência de desacidificação dessa rota tecnológica e os consumos energéticos. O projeto foi concebido segundo algumas premissas e considerações descritas a seguir:

- ✓ Características do PLO obtidas através do estudo de LHAMAS (2013);
- ✓ A acidez do PLO foi representada por uma corrente de ácidos palmítico;
- ✓ O álcool utilizado como solvente na extração liq-liq será o etanol;
- ✓ A umidade do etanol foi representada por uma corrente de água.

Assim, foi desenvolvido no ASPEN HYSYS o diagrama de fluxo da desacidificação, em escala comercial, do PLO via Extração Líquido-Líquido. O processo consiste em 3(três) estágios de extração líquido-líquido operando em série, que resultam na produção de 2 (duas) correntes, sendo uma a do refinado (FL3) e outra a do extrato (FPT), que devido aos teores de ácido, etanol e água de cada corrente receberam tratamento diferenciado de separação/purificação.

A corrente do extrato passa por um permutador de calor (E-100) e um aquecedor indutivo (E-200) antes de alimentar o vaso separador (FLASH FP). No vaso separador, o extrato se divide em duas correntes, a de fundo (C ACD FP) rica em ácido e em hidrocarbonetos e que alimenta a coluna de destilação fracionada (T-100) de 10 estágios, responsável por recuperar os hidrocarbonetos presente em excesso na corrente de extrato, separando-os do ácido, e a corrente de topo (C SOLV FP A) rica em solvente e que alimenta



o permutador de calor (E-200) antes de ser armazenada em um tanque (TQ-ÁCIDO) para depois ser comercializado.

A corrente do refinado também passa por um permutador de calor (E-101) e um aquecedor indutivo (E-201) antes de alimentar o vaso separador (FLASH FL). No vaso separador, o refinado se divide em duas correntes, a de fundo (C HID FL) rica em hidrocarbonetos e que alimenta a coluna de destilação fracionada (T-101) de 05 estágios, responsável por adequar os teores de acidez do PLO das correntes de concentrado de hidrocarbonetos proveniente do refinado e do extrato, e a corrente de topo (C SOLV FL A) rica em solvente e que alimenta o permutador de calor (E-101) antes de ser armazenada em um tanque (TQ-SOLVENTE) para depois ser reutilizada. Devido a temperatura em que o solvente é recuperado do processo, um condensador (C-100) foi instalado antes do tanque de solvente evitando assim a perda de solvente através do vente do tanque.

Na Tabela 4.8 são apresentadas as nomenclaturas de todos os equipamentos e as condições operacionais utilizadas nas simulações do diagrama de fluxo do processo representado na Figura 4.6.

**Tabela 4.6** - Lista de Equipamentos ELL

<b>TAG</b>	<b>FUNÇÃO</b>	<b>P (kPa)</b>	<b>T(°C)</b>
MIX-100	Misturador PLO e Acido Palmítico	101,3	25
MIX-106	Misturador Etanol e Água	101,3	25
TEE-100	Distribuidor do Solvente	101,3	25
MIX-101	Misturador PLO e Solvente	101,3	25
1ª EXTRAÇÃO	1ª Estágio de Separação Liq-Liq	-	-
MIX-102	Misturador PLO e Solvente	101,3	25
2ª EXTRAÇÃO	2ª Estágio de Separação Liq-Liq	-	-

<b>TAG</b>	<b>FUNÇÃO</b>	<b>P (kPa)</b>	<b>T(°C)</b>
MIX-103	Misturador PLO e Solvente	101,3	25
3ª EXTRAÇÃO	3ª Estágio de Separação Liq-Liq	-	-
MIX-104	Misturador do Refinado das Extrações	101,3	25
E-100	Permutador de Calor entre o extrato e corrente de solvente do Vaso Flash FP	101,3	25 – 73,84 78,84 – 73,77
E-101	Permutador de Calor entre o refinado e corrente de solvente do Vaso Flash FL	101,3	25 - 54,07 82,55 - 30
E-200	Aquecedor Ind. da corrente extrato	101,3	73,84 – 83,58
E-201	Aquecedor Ind. da corrente refinado	101,3	54,07 – 82,58
FLASH FP	Vaso Separador da corrente extrato	-	-
FLASH FL	Vaso Separador da corrente refinado	-	-
E-300	Permutador de Calor entre a corrente de Hidrocarbonetos Acidificada (Fundo Vaso Flash FP) e a rica em Ácido (Fundo Coluna T-100)	101,3	78,75 - 83,96 349,6 - 83,75
T-100	Coluna de Destilação Fracionada da corrente rica em Ácidos e Hidrocarbonetos (Fundo Vaso Flash FP)	101,3	349,6 - 82,73
MIX-105	Misturador das correntes ricas em Hidrocarbonetos	101,3	82,4
E-301	Permutador de Calor entre a corrente rica em Hidrocarbonetos e a rica em Ácido (Fundo Coluna T-101)	101,3	82,40 - 83,07 341,8–87,40
T-101	Coluna de Destilação da corrente rica em Ácidos e Hidrocarbonetos	101,3	341,8 - 82,12
MIX-107	Misturador do Solvente Recuperado	101,3	78,7
C-100	Condensador do Solvente Recuperado	101,3	25,94
TQ-SOLVENTE	Tanque de armazenamento de solvente recuperado	101,3	25,94
MIX-108	Misturador do Ácido Removido do PLO	101,3	84,54

TAG	FUNÇÃO	P (kPa)	T(°C)
TQ-ÁCIDO	Tanque de armazenamento de Ácido removido da corrente de PLO	101,3	84,54

A Tabela 4.7 apresenta as unidades de operações lógicas, balanços e tabelas de cálculos inseridas no diagrama de fluxo, bem como a sua interação com o processo.

**Tabela 4.7** - Lista de Operações Lógicas ELL

TAG	FUNÇÃO
BAL-1	Balanço de massa entre PLO e Solvente (proporção de 1:1)
RCY-1	Operação lógica de Reciclo para permitir correções na corrente de solvente em caso de variações na corrente de PLO.
RCY-2	Operação lógica de Reciclo para a partida do permutador E-100 e inserir correções na corrente de solvente (C SOLV FP E)
RCY-3	Operação lógica de Reciclo para a partida do permutador E-101 e inserir correções na corrente de solvente (C SOLV FL E)
RCY-4	Operação lógica de Reciclo para a partida do permutador E-300 e inserir correções na corrente de ácido (ACD 1 <sup>a</sup> DEST E)
RCY-5	Operação lógica de Reciclo para a partida do permutador E-301 e inserir correções na corrente de ácido (ACD 2 <sup>a</sup> DEST E)
ADJ-1	Operação lógica de Adjust que realiza correções na energia do aquecedor indutivo (E-200) para controlar a fração de etanol na corrente de fundo do Vaso separador em 10%.
ADJ-2	Operação lógica de Adjust que realiza correções na energia do aquecedor indutivo (E-201) para controlar a fração de etanol na corrente de fundo do Vaso separador em 5%.
ADJ-3	Operação lógica de Adjust que realiza correções na energia do condensador (C-100) para controlar a temperatura de armazenamento do solvente recuperado em 25°C.
CONT SOLV	Spreadsheet para cálculo da massa de solvente que necessário adicionar no 2 <sup>o</sup> e 3 <sup>o</sup> estágios de separação, com o objetivo de

<b>TAG</b>	<b>FUNÇÃO</b>
	manter a proporção de 1:1 com o PLO.
DEM SOLVENTE	Spreadsheet para cálculo da demanda de solvente total, necessária para atender os 3 estágios de separação.
CONSUMO ENERGÉTICO	Spreadsheet para cálculo da demanda total de energia do diagrama de fluxo.

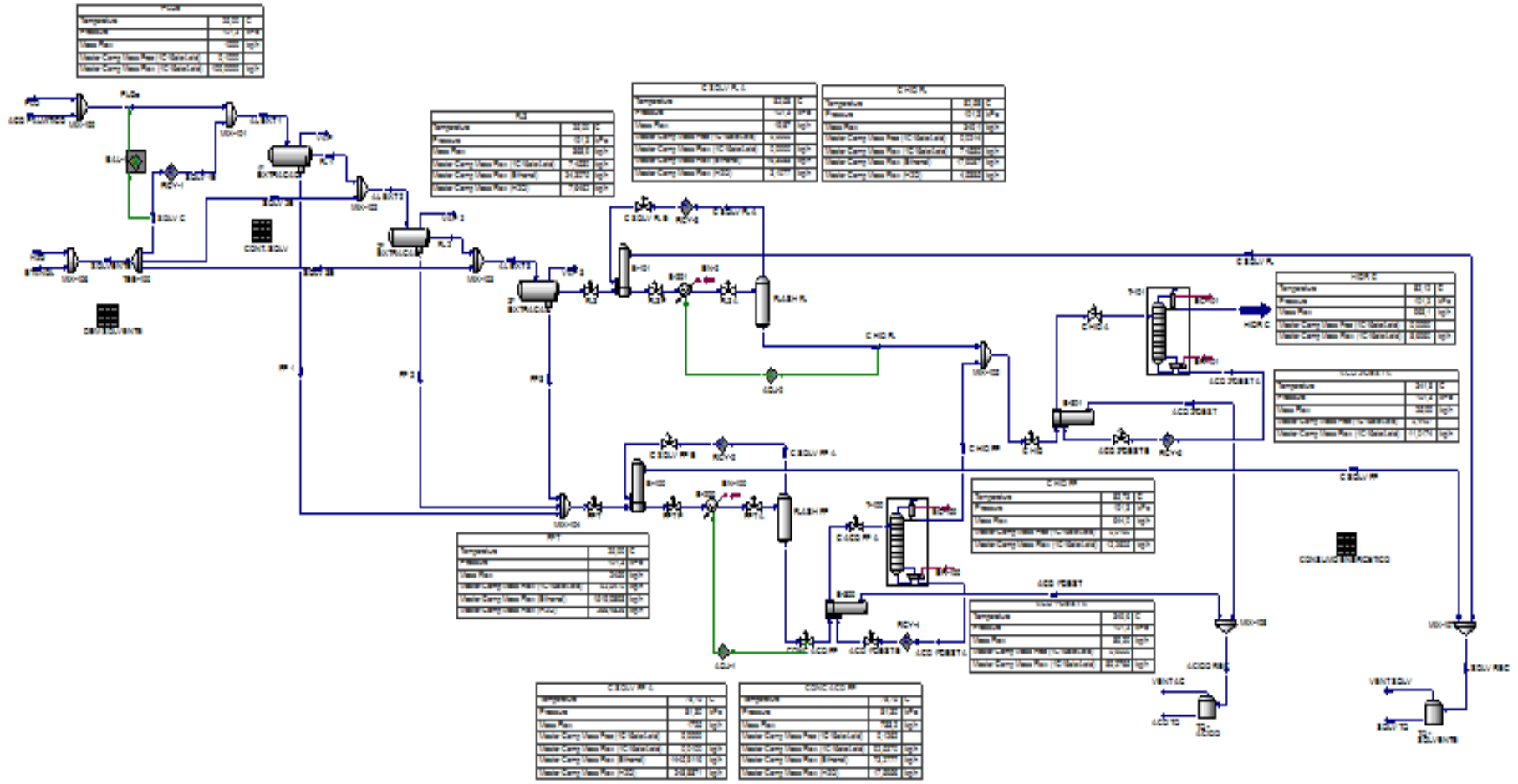


Figura 4.5—Processo de desacidificação via Extração Liquido-Liquido .

#### 4.2.2 Diagrama de Fluxo do Processo de Destilação Fracionada

Seguindo a metodologia utilizada para a extração líquido-líquido, o processo de desacidificação através do processo de destilação fracionada foi projetado também com a capacidade de 1000 kg de PLO na corrente de alimentação. O projeto foi concebido segundo algumas premissas e considerações descritas a seguir:

- ✓ Características do PLO obtidas através do craqueamento com 10% de  $\text{CaCO}_3$  realizado pela LHAMAS (2013);
- ✓ A acidez do PLO foi representada por uma corrente de ácidos palmítico;

O diagrama de fluxo do processo consiste basicamente em um misturador para ajuste da acidez da corrente de alimentação da coluna com ácido palmítico. Após mistura o PLO acidificado passa por dois permutadores de calor em série, sendo um responsável pela recuperação de calor da corrente rica em hidrocarbonetos (Topo da coluna destilação fracionada) e o outro pela recuperação do calor da corrente rica em ácido (fundo da coluna de destilação fracionada). Em seguida a corrente de PLO ácida e aquecida alimenta uma coluna de destilação fracionada com 25estágios.

Assim, foi desenvolvido no ASPEN HYSYS o diagrama de fluxo da desacidificação do PLO via destilação fracionada. Na Tabela 4.8 são apresentadas as nomenclaturas de todos os equipamentos e as condições operacionais utilizadas nas simulações do diagrama de fluxo do processo representado na Figura 4.6.

**Tabela 4.8** - Lista de Equipamentos do Diagrama de Fluxo Destilação.

TAG	FUNÇÃO	P (kPa)	T(°C)
MIX-100	Misturador PLO e Acido Palmítico	101,3	25

<b>TAG</b>	<b>FUNÇÃO</b>	<b>P (kPa)</b>	<b>T(°C)</b>
E-100	Permutador de Calor entre PLO e corrente rica em hidrocarbonetos (Topo coluna)	101,3	25 - 220 30 - 241
E-101	Permutador de Calor entre PLO e corrente rica em Ácido (Fundo coluna)	101,3	220 - 233 225 - 350
T-100	Coluna de Destilação Fracionada	101,3	350 - 241

A Tabela 4.9 apresenta as unidades de operações lógicas, balanços e tabelas de cálculos inseridas no diagrama de fluxo, bem como a sua interação com o processo.

**Tabela 4.9** - Lista de Operações Lógicas da Destilação.

<b>TAG</b>	<b>FUNÇÃO</b>
RCY-1	Operação lógica de Reciclo para permitir correções na corrente de solvente em caso de variações na corrente de PLO.
RCY-2	Operação lógica de Reciclo para permitir correções na corrente de solvente em caso de variações na corrente de PLO.
DEM ÁCIDO	Spreadsheet para cálculo da demanda de ácido na corrente de PLO a ser destilada.

As simulações foram realizadas considerando como variáveis independentes a acidez do PLO, as condições operacionais (P, T) para a separação e purificação do PLO. Foram avaliadas as condições operacionais que resultassem na máxima redução de acidez, menor consumo de energia e teores mínimos de contaminantes, de acordo com as especificações da ANP, Resolução nº 45 de 2014 para Biocombustíveis.

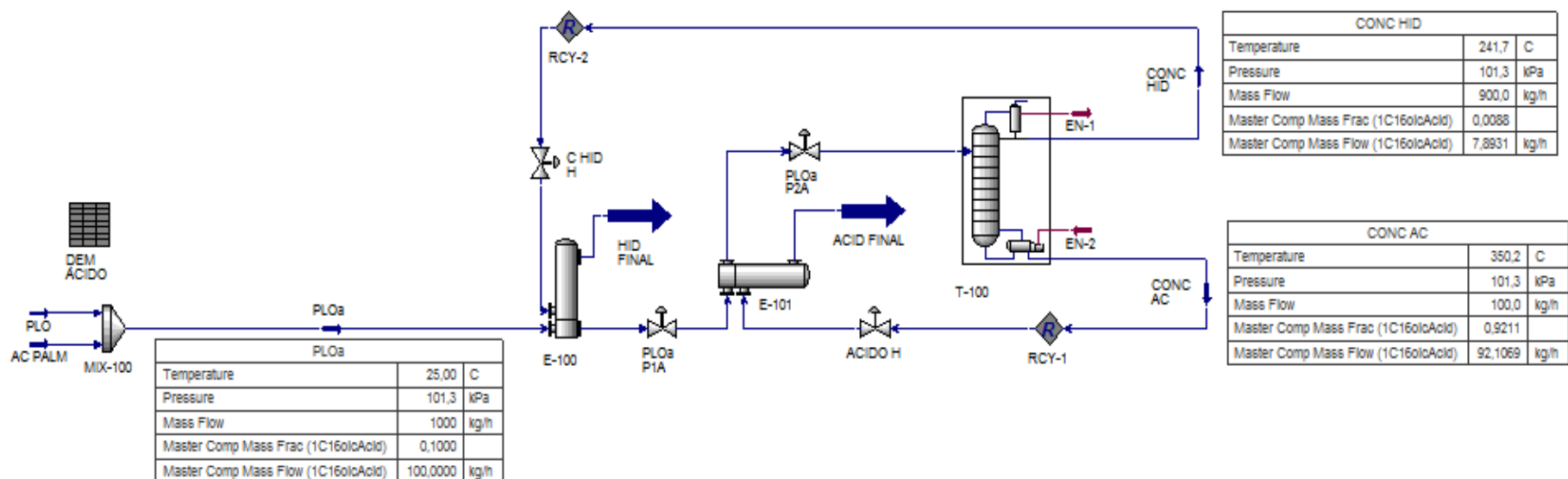


Figura 4.6 - Processo de desacidificação via destilação fracionada.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após o cadastro dos componentes do PLO, pacotes termodinâmicos e o desenvolvimento dos diagramas de fluxo de desacidificação no simulador ASPEN HYSYS, conforme o capítulo 4, foi iniciado a simulação estacionária e os estudos de otimização. Assim, os resultados obtidos com a simulação serão apresentados de forma específica, ao longo desse capítulo, para cada um dos 3 diagramas de fluxo elaborados, sendo: o primeiro para representar os testes realizados em laboratório pela LHAMAS (2013), o segundo um planta de extração líquido-líquido em escala comercial e o terceiro envolvendo um planta de destilação fracionada.

### 5.1 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DOS TESTES LABORATORIAIS

A elaboração e a análise do diagrama de fluxo do processo de desacidificação via Extração Líquido-Líquido realizado pela LHAMAS (2013) em laboratório, teve como objetivo avaliar o comportamento do simulador e validar a sua utilização para o desenvolvimento de processos em escala comercial envolvendo a desacidificação do PLO.

O diagrama de fluxo foi elaborado considerando uma capacidade operacional de 1000 kg de PLO na corrente de alimentação e a utilização de um álcool (etanol) como solvente na proporção 1:1, de acordo com Mâncio et al., (2012). A acidez da corrente de PLO ácido (PLOa) foi obtida misturando a corrente de PLO puro (PLO) a corrente de ácido palmítico (AC PALM). O teor de água da corrente de solvente (SOLVENTE) foi obtido misturando a corrente de álcool (ETANOL) à corrente de água (H<sub>2</sub>O).

Assim, a simulação foi ajustada para as condições do experimento realizado LHAMAS (2013), ou seja, corrente de PLO com 10% de acidez e a corrente de solvente contendo 80% de etanol e 20% de água. O resultado do processo de desacidificação obtido com a corrente de PLO desacidificado (PLO DESAC) após o 3º estágio de extração líquido-líquido foi comparado com o resultado obtido por LHAMAS (2013) e inseridos na Tabela 5.1.

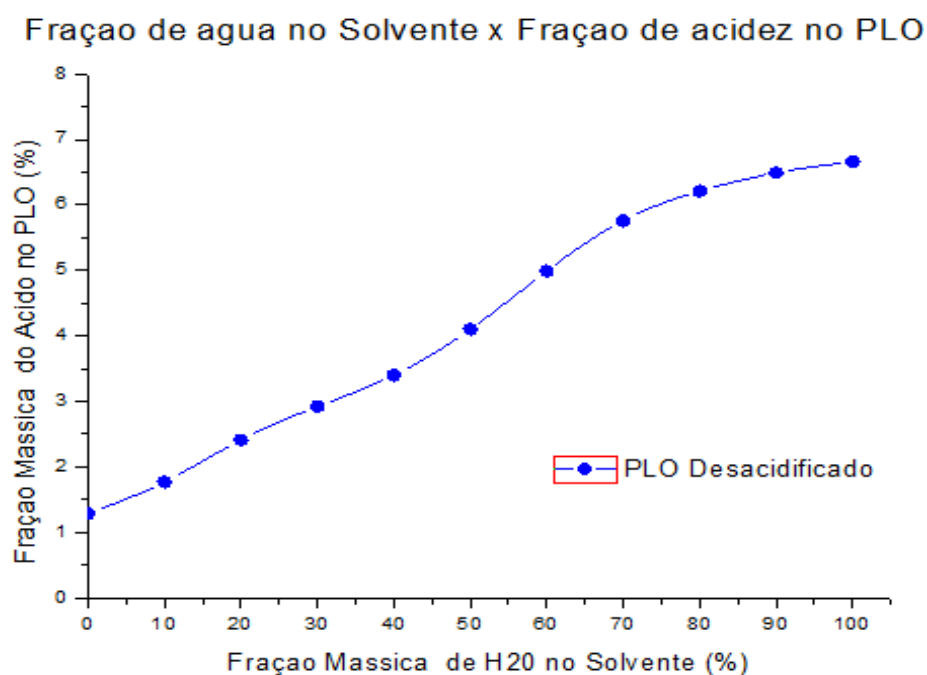
**Tabela 5.1** - Resultados do Processo de desacidificação via ELL

UNID	LHAMAS	SIMULAÇÃO	$\Delta$
mgKOH/g	6,33	4,61	1,72
%	3,20	2,33	0,87

Os resultados da acidez do PLO obtidos através da simulação ficaram próximos aos obtidos através dos experimentos realizados por Lhamas em laboratório. A acidez obtida na simulação ficou em 2,33% enquanto a acidez obtida no experimento ficou em 3,20%. A variação inferior a 1% no teor de acidez da corrente final qualifica o simulador como uma ferramenta robusta e eficaz para continuidade das análises, objetivando escalas em níveis comerciais. Os dados das composições de todas as correntes envolvidas nesse diagrama de fluxo encontram-se disponível no ANEXO A.

Nos estudos realizados por Mâncio et al., (2012) o teor de água no solvente combinado tem um efeito significativo sobre a remoção dos ácidos graxos livres presente no PLO. Além disso, WANG et al. (2001) identificou também que quanto maior o teor de água no solvente combinado menor é a eficiência dos mesmos sobre a remoção dos AGL's, indicando que a quantidade de água deve ser a mínima possível, apenas o suficiente para aumentar a massa específica do solvente a fim de separar as duas fases coexistentes (refinado e extrato) no processo.

Com base nas conclusões obtidas por Mâncio et al., (2012) e WANG et al. (2001) foi utilizado a ferramenta de estudo de caso disponível pelo software ASPEN HYSYS para analisar qual impacto teor de água no álcool causava na eficiência de remoção dos AGL's presentes no PLO. A curva de separação obtida, considerando o diagrama de fluxo utilizado para representar os experimentos laboratoriais e a variação do teor de água no álcool de 0% a 100%, é apresentada na Figura 5.1.

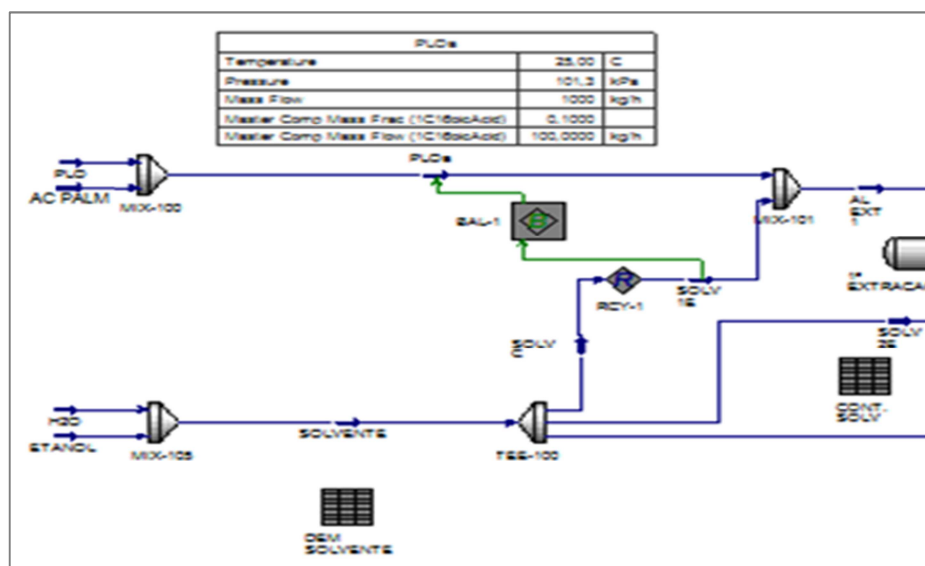


**Figura 5.1**– Gráfico Teor de acidez no PLO x Teor de água no solvente

A curva obtida na Figura 5.1 demonstrou mais uma vez que os resultados obtidos pelo simulador apresentam aderência com os estudos realizados em ambiente laboratorial, ao passo que a eficiência de separação é comprometido com o aumento do teor de água no álcool. É possível identificar no gráfico qual a máxima eficiência de remoção possível de ser obtida através do diagrama de fluxo, caso a corrente de solvente fosse composta de etanol puro (100%), onde identificamos um residual de 1,29 % de acidez na corrente do PLO desacidificado.

## 5.2 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA PLANTA ELL

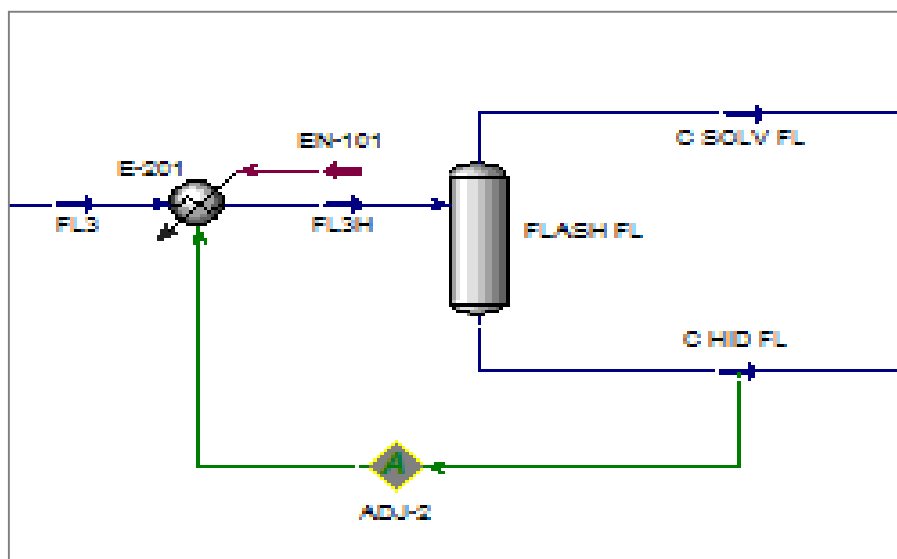
O desenvolvimento e a análise do diagrama de fluxo do processo de desacidificação via extração líquido-líquido, foi elaborado considerando uma capacidade operacional de desacidificação de 1000 kg de PLO ácido (PLOa). A acidez da corrente de PLO ácido (PLOa) foi obtida misturando a corrente de PLO puro (PLO) a corrente de ácido palmítico (AC PALM). O processo de adição do solvente (ETANOL + H<sub>2</sub>O) na proporção 1:1 foi elaborado utilizando o recurso de três operações lógicas do HYSYS, sendo a primeira o Balanço de Massa (BAL-1) responsável por manter a proporção de PLOa e solvente na alimentação do 1º estágio de extração em 1:1, a segunda o Spreadsheet (CONT. SOLV) responsável por calcular a demanda de solvente adicional que deverá ser injetada na alimentação do 2º e 3º estágios de extração com o objetivo de manter a proporção em 1:1, e a terceira o Spreadsheet (DEM. SOLVENTE) responsável por calcular a demanda total de solvente. Essa primeira etapa do processo encontra-se definida na Figura 5.2.



**Figura 5.2** - Acidificação e Adição de Solvente ELL C

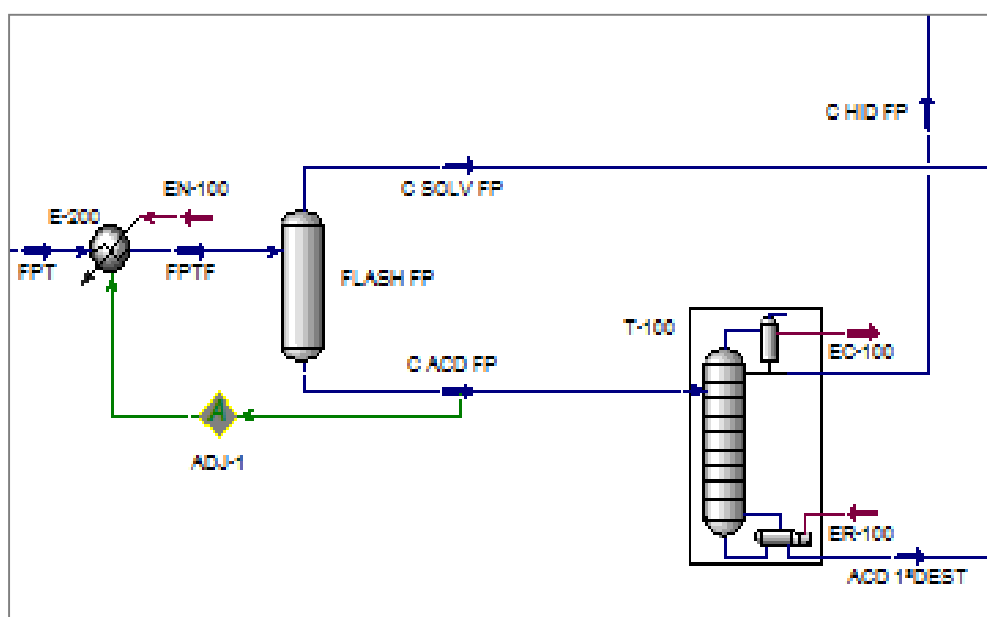
Após etapa de acidificação e adição de solvente a corrente de PLO ácido alimenta 3 (três) estágios de extração líquido-líquido em série, seguido de 2 (dois) vasos separadores (FLASH FL e FLASH FP) responsáveis pela separação/recuperação do álcool da corrente de extrato e do refinado, que por apresentar características de composição distintas, foram submetidos a processos subseqüentes diferentes.

A corrente de refinado, com vazão de 368,9 Kg/h, apresentou em sua composição majoritariamente hidrocarbonetos (94,63%) misturados a solvente (5,37%). Essa composição permitiu que através da separação do refinado, no vaso separador (FLASH FL), fosse obtido uma corrente de topo (C SOLV FL A) de 19,87 kg/h com 82,5% de etanol e 17,5% de água direcionada ao tanque de armazenagem de solvente e uma corrente de fundo (C HID FL) de 349,1 kg/h com apenas 2,14% de acidez fosse direcionada a coluna de destilação fracionada T-101 para regularização dos parâmetros conforme Resolução nº 45 de 2014 da ANP, Figura 5.3.



**Figura 5.3** - Corrente de Refinado (Vaso Flash)

Entretanto a corrente de extrato, com vazão de 2459 Kg/h, apresentou em sua composição majoritariamente solvente (72,61%) misturado ao hidrocarbonetos (23,62%) e ao ácido (3,76%). Essa característica permitiu que após a separação do extrato no vaso separador (FLASH FP) a corrente de topo (C SOLV FP A) de 1725 kg/h com 83,82% de etanol e 14,43% de água fosse direcionado ao tanque de armazenagem e a corrente de fundo (C ACD FP) de 733,2 kg/h com 74,99% de hidrocarbonetos, 12,62% de acidez e 12,39% de solvente fosse direcionada a coluna de destilação fracionada T-100 para remoção do excesso de ácido e recuperação dos hidrocarbonetos antes de ser direcionada coluna de destilação fracionada T-101 para regularização dos parâmetros conforme norma ANP, Figura 5.4.



**Figura 5.4** - Corrente de Extrato (Vaso Flash + Destilação)

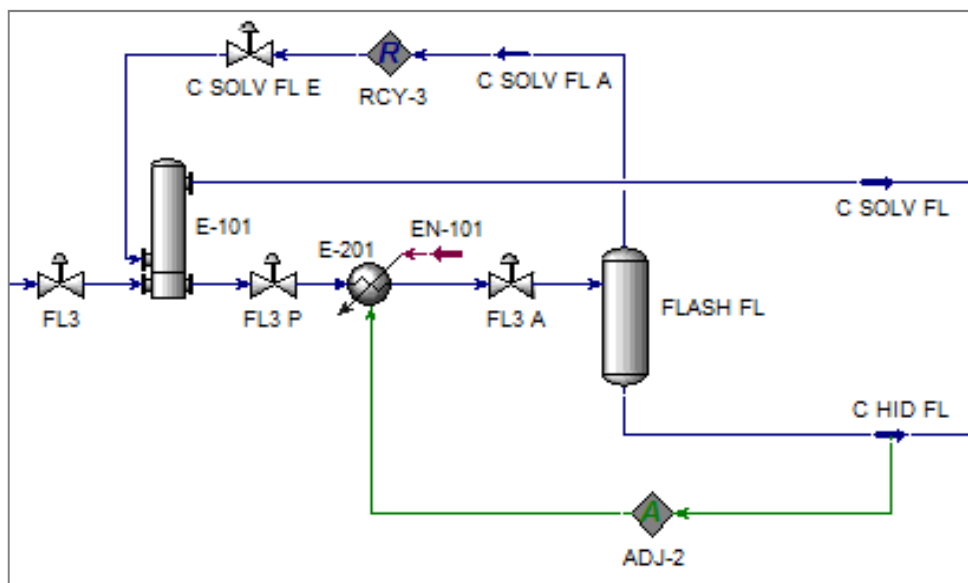
Analisando o balanço de massa do diagrama de fluxo podemos afirmar que apesar do processo de desacidificação via extração líquido-líquido remover com bastante eficácia a acidez da corrente de PLO, a eficiência do processo é muito baixa. Essa análise se consolida quando comparamos a vazão mássica das correntes de alimentação (PLO + Solvente) com a vazão do refinado no final do 3º estágio de extração, onde para uma vazão mássica

de alimentação total de 2827,9 Kg/h obtém-se uma vazão de refinado de 368,9 Kg/h, ou seja, 13,5%.

### 5.2.1 Otimização do Diagrama de Fluxo

Com a conclusão da etapa de elaboração do diagrama de fluxo, o próximo passo foi iniciar a etapa de otimização energética do diagrama. Nessa etapa foi identificado um alto potencial de recuperação da energia térmica perdida através das correntes de topo (C SOLV FL e C SOLV FP) dos vasos separadores (FLASH FL e FLASH FP) e das correntes de fundo (ACD 1<sup>a</sup>DEST e ACD 2<sup>a</sup>DEST) das colunas de destilação fracionada (T-100 e T-101).

Para reduzir o consumo energético dos aquecedores indutivos situados na linha de alimenta dos vasos separadores (E-200 e E-201), foi instalado um permutador de calor a montante do aquecedor indutivo, com o objetivo de recuperar a energia da corrente de topo dos vasos separadores, antes delas serem armazenadas. Para corrente de refinado a alteração no processo consistiu na inclusão do permutador de calor (E-101) responsável por recuperar a energia térmica da corrente de topo (C SOLV FL), que resultou no diagrama de fluxo da Figura 5.5, do qual foi possível obter uma redução de 9,87kW no aporte energético realizado no aquecedor indutivo, ou seja, redução do consumo de 22,65 kW para 12,78 kW.

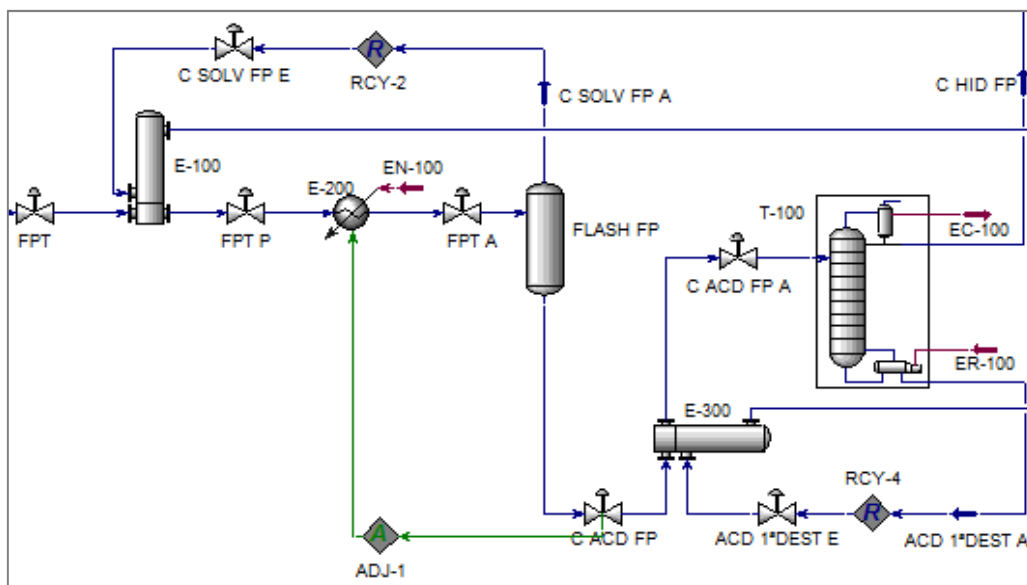


**Figura 5.5** - Vaso Separador da Corrente de Refinado

Para corrente de extrato a alteração consistiu na inclusão do permutador de calor (E-100) responsável por recuperar a energia térmica da corrente de topo (C SOLV FP), que resultou no diagrama de fluxo da Figura 5.6, do qual foi possível obter uma redução de 9,87kW no aporte energético realizado no aquecedor indutivo, ou seja, redução do consumo de 22,65 kW para 12,78 kW.

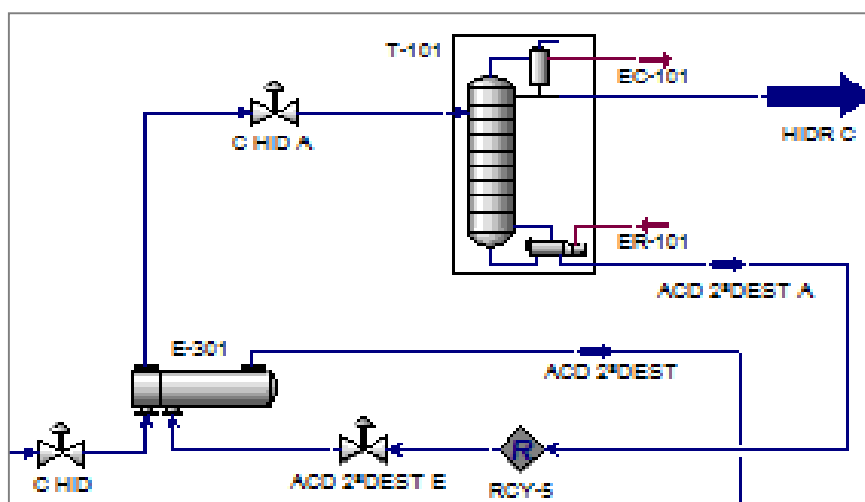
Além dessa alteração, foi realizado também uma alteração no fluxo de alimentação da coluna de destilação fracionada (T-100), com a inclusão do permutador de calor (E-300), responsável por recuperar a energia térmica da corrente de topo (ACD 1ªDEST A), que resultou em uma redução de 22,3 kW no aporte energético realizado no reboiler da coluna de destilação fracionada T-100, ou seja, redução do consumo de 250,2 kW para 227,9 kW.





**Figura 5.6 - Vaso Separador e Destilação da Corrente de Extrato**

Para coluna de destilação fracionada (T-101) responsável pela especificação final do PLO, foi realizado também uma alteração no fluxo de alimentação com a inclusão do permutador de calor (E-301) Figura 5.7, responsável por recuperar a energia térmica da corrente de topo (ACD 2<sup>a</sup>DEST A), que resultou em uma redução de 21,1 kW no aporte energético realizado no reboiler da coluna de destilação fracionada T-101, ou seja, redução do consumo de 331,9 kW para 310,8 kW.

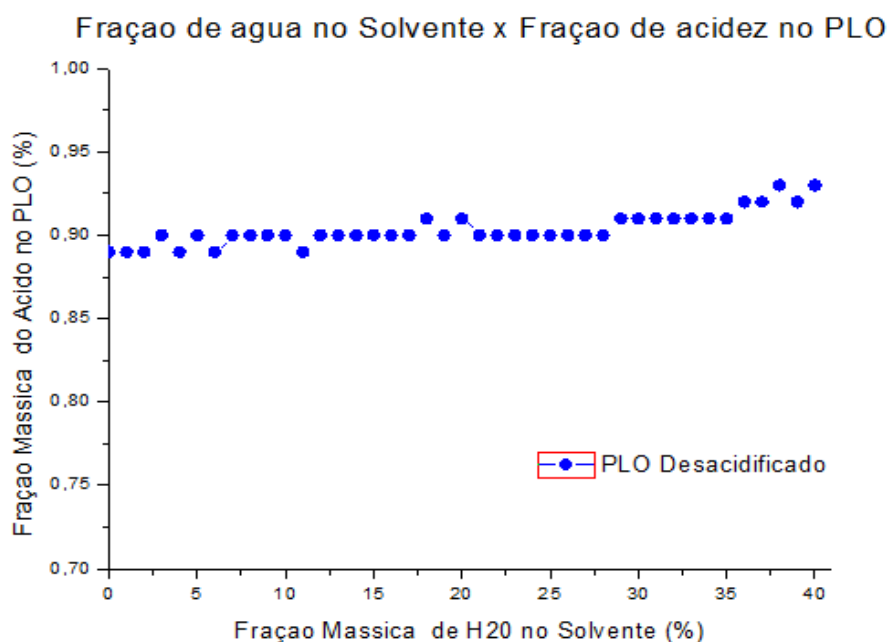


**Figura 5.7 - Fluxo da Coluna de Polimento Revisado**

### 5.2.2 Análise de Sensibilidade da Extração Líquido-Líquido

A análise de sensibilidade do diagrama de fluxo tem por objetivo identificar as variações nas características da corrente de alimentação, possíveis de serem absorvidas pelo processo modelado. Os impactos transientes e de maior interesse na concepção de um projeto está correlacionado a qual a robustez o processo apresenta, ou seja, qual o nível de variabilidade que o mesmo pode suportar sem comprometer a qualidade do produto final.

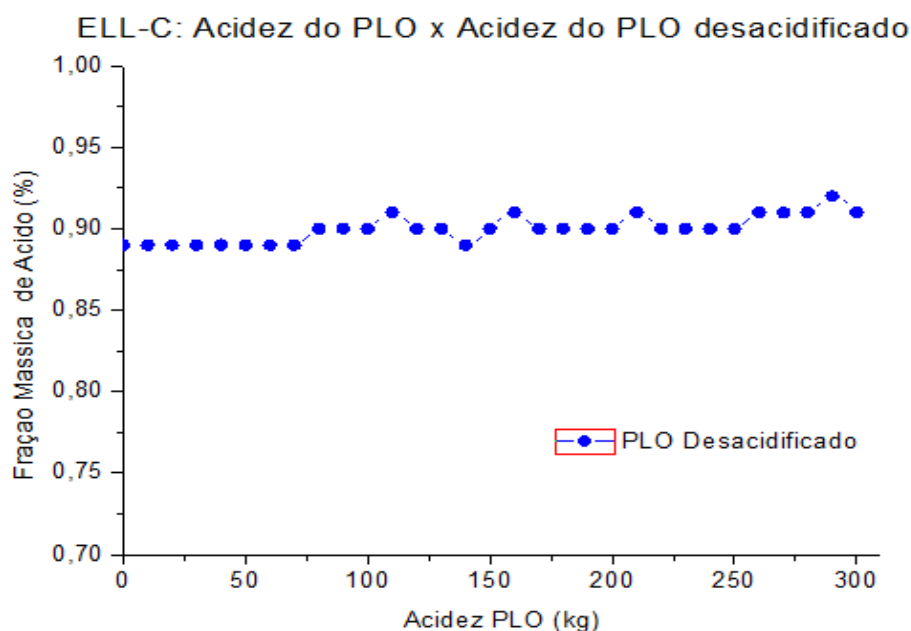
Para desenvolvimento da análise do processo de extração líquido-líquido foi utilizado uma ferramenta do HYSYS para estudo de caso, chamada de *case study*, que auxiliou na avaliação do impacto causado pela variação da fração mássica de água contida no solvente na eficiência de desacidificação do PLO pelo processo. Os dados obtidos com o estudo de caso encontram-se disponível no gráfico da Figura 5.8.



**Figura 5.8** – Gráfico Teor Água no Solvente x Teor Ácido no PLO destilado

Analisando o gráfico da Figura 5.8, podemos observar que o intervalo de análise da sensibilidade do processo implementado no estudo de caso, considerou a variação da fração mássica da água na corrente de solvente variando entre 0 (0%) a 0,4% (40%), com incrementos a cada 0,01 (1%). Com base nos dados obtidos, podemos concluir que o processo de desacidificação via extração líquido-líquido apresentou robustez na manutenção do parâmetro de qualidade da acidez do PLO desacidificado (CONC HID), que se manteve na faixa de 0,90% da fração mássica da corrente, atendendo assim em sua plenitude a norma da ANP. Os dados das composições de todas as correntes envolvidas nesse diagrama de fluxo encontram-se disponível no ANEXO B.

Além da análise de sensibilidade causada pela variação da fração mássica de água na corrente de solvente, foi avaliado também a sensibilidade do processo, quando submetido a uma variação da fração mássica do ácido palmítico na corrente de PLO, Figura 5.9.

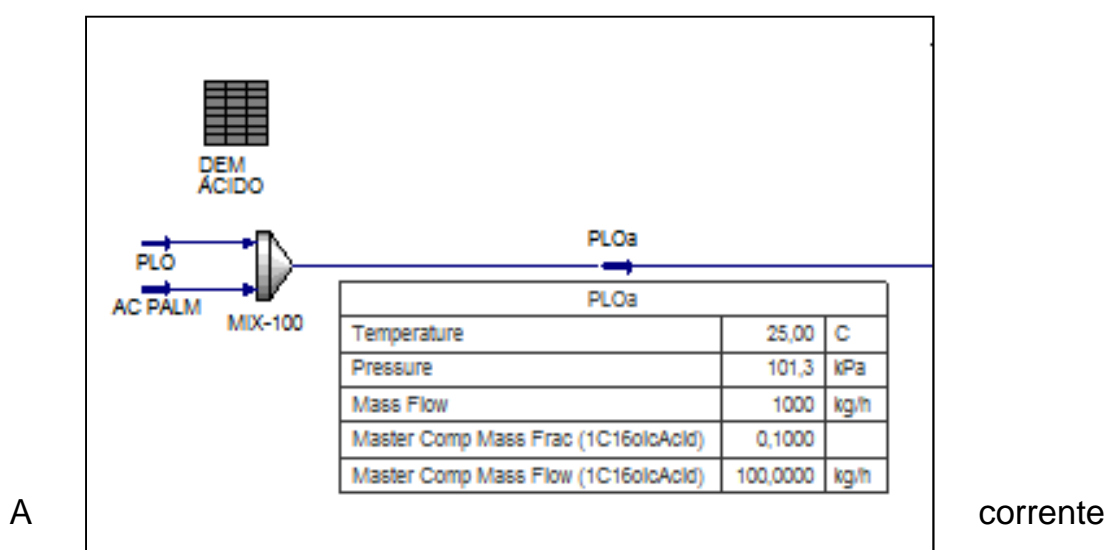


**Figura 5.9** - Gráfico Teor Ácido no PLO x Teor Ácido no PLO destilado

Analisando o gráfico da Figura 5.9, podemos observar que o intervalo de análise da sensibilidade do processo implementado no estudo de caso, ocorreu entre 0 Kg/h (0%) e 300 Kg/h (30%), com incrementos a cada 10 Kg/h (1%) e que o processo de desacidificação via extração líquido-líquido apresentou robustez na manutenção do parâmetro de qualidade da acidez do PLO desacidificado (CONC HID), que manteve-se na faixa de 0,90% da fração mássica da corrente, atendendo também a especificação Resolução nº 45 de 2014 da ANP.

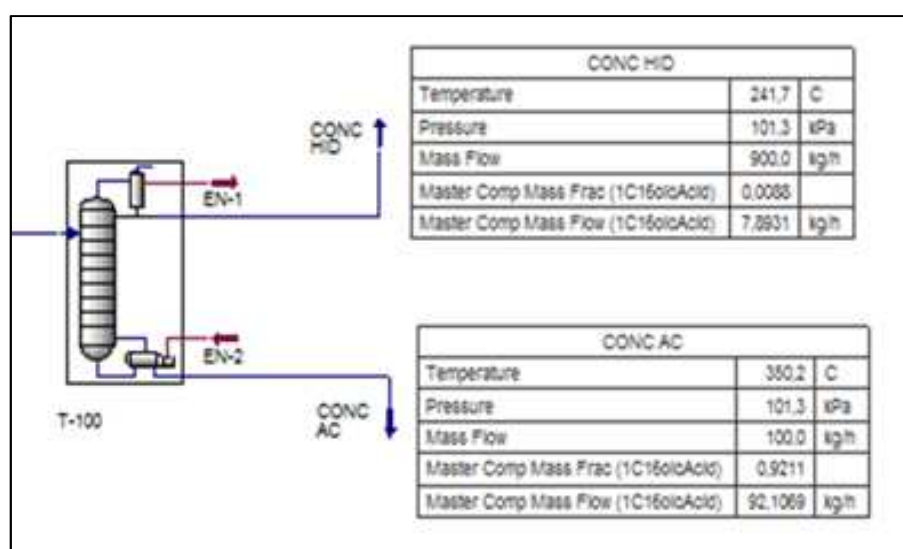
### 5.3 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO FRACIONADA

O desenvolvimento e a análise do diagrama de fluxo do processo de desacidificação via destilação fracionada, foi elaborado considerando uma capacidade operacional de 1000 kg de PLO ácido (PLOa) na corrente de alimentação da coluna. A acidez da corrente de PLO ácido (PLOa) foi obtida misturando a corrente de PLO puro (PLO) a corrente de ácido palmítico (AC PALM), conforme a Figura 5.10. Nessa etapa do processo foi incluso a operação lógica para controle da demanda de ácido na corrente de alimentação (DEM ÁCIDO) que permite avaliar os distúrbios causados no processo devido à variação da acidez na corrente de alimentação.



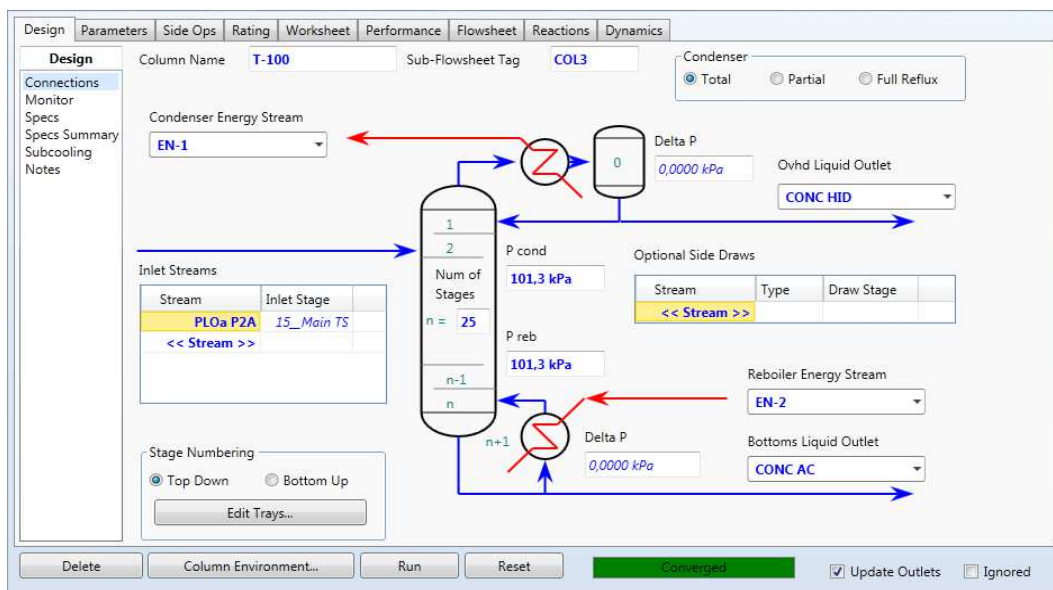
**Figura 5.10** - Acidificação do PLO

de PLO ácido alimenta uma coluna de destilação fracionada, responsável pela desacidificação e composta de 25 estágios (pratos), refeedor e condensador. A alimentação ocorre no 16º estágio (prato) a partir do topo da coluna e as condições operacionais são 101,3 kPa de pressão, gradiente de temperatura de 341 °C no refeedor a 241 °C no condensador e razão do refluxo 0,75. Na parte superior da coluna é extraída uma corrente composta pelo concentrado de hidrocarbonetos (CONC HIDR) e na inferior e extraído uma corrente composta pelo concentrado ácido (CONC ACID) conforme Figura 5.11.



**Figura 5.11** - Coluna de Destilação Fracionada

O grau de liberdade para a otimização de sistemas de destilação fracionada onde há presença de condensador e refeedor, é de dois, sendo aplicáveis nesses casos, as variáveis razão de refluxo e ao calor do refeedor. No entanto, analisando o processo proposto, observou-se que o ideal era o ajuste da corrente de concentrado ácido em vez do ajuste no calor do refeedor, evitando assim a perda de hidrocarbonetos pela corrente de fundo. Após interações realizadas pelo simulador a coluna convergiu, conforme Figura 5.12.

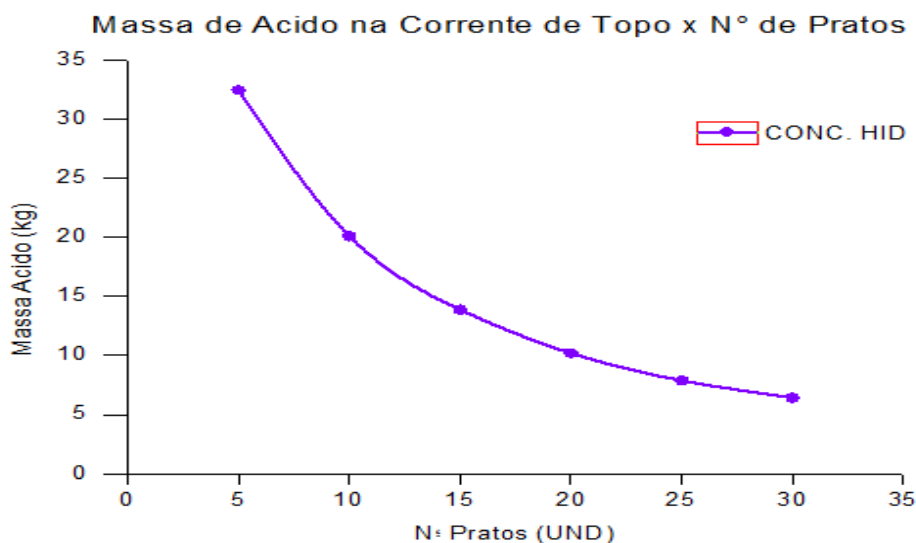


**Figura 5.12 - Conversão da Coluna de Destilação Fracionada**

A partir da realização da simulação estacionária, diversos comportamentos da unidade podem ser observados. Como, por exemplo, a relação da quantidade de estágios (pratos) e a especificação do produto, otimização do fluxo/recuperação de energia, consumo energético do condensador e refeedor e a razão de refluxo.

### 5.3.1 Quantidade Ideal de Estágios

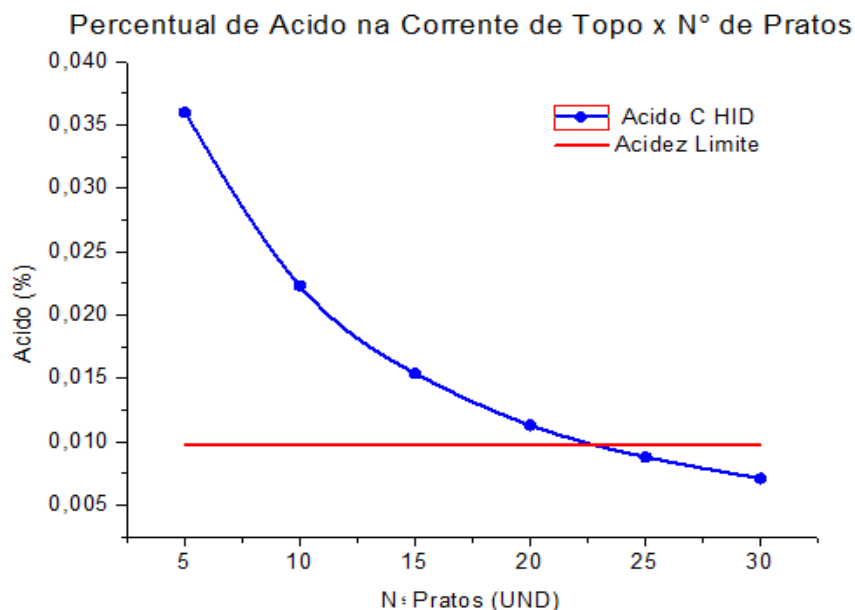
Concluído a elaboração do diagrama de fluxo foi dado início a etapa de caracterização da coluna de destilação fracionada. Nessa etapa, foi realizada uma análise da quantidade de estágios ideais necessários para a desacidificação da corrente de PLO ácido e seus respectivos impactos na qualidade das correntes de fundo e de topo da coluna. Assim, foram realizadas as simulações da coluna de destilação fracionada considerando 5, 10, 15, 20, 25 e 30 estágios. A influência do numero de estágios na qualidade da corrente de topo da coluna, considerando a vazão mássica de ácido na corrente de alimentação de 100 kg (10%), é apresentado no gráfico da Figura 5.13.



**Figura 5.13** - Massa de ácido na Corrente de Topo x N° de Pratos

Com base nos dados obtidos através da Figura 5.13 foi possível certificar que a corrente de topo da coluna de destilação fracionada do PLO, que no diagrama de fluxo é representada pela corrente rica em hidrocarbonetos (CONC HID), apresenta uma redução da massa de ácido proporcional ao número de pratos da coluna. Para uma coluna de apenas 5 estágios, a corrente de topo apresentou uma massa de ácido de 32,44 Kg, em contra partida, para uma coluna de 30 estágios, a massa de ácido contida na corrente de topo reduziu para apenas 6,43 Kg.

Visando otimizar o projeto da coluna de destilação fracionada, o processo de definição da quantidade ideal de estágios levou em consideração o parâmetro de acidez máxima definida na resolução 45 da ANP para biocombustíveis, a ser atendido pela corrente de topo da coluna. A acidez, em valores percentuais, não poderia ultrapassar 0,98% na corrente de concentrado de hidrocarbonetos (CONC HD). Assim, com base no gráfico da Figura 5.14 onde é apresentado o gráfico do percentual de acidez na corrente de topo versus o número de pratos, concluímos que a quantidade de estágios necessários para o atendimento da resolução 45 da ANP correspondia a 25.

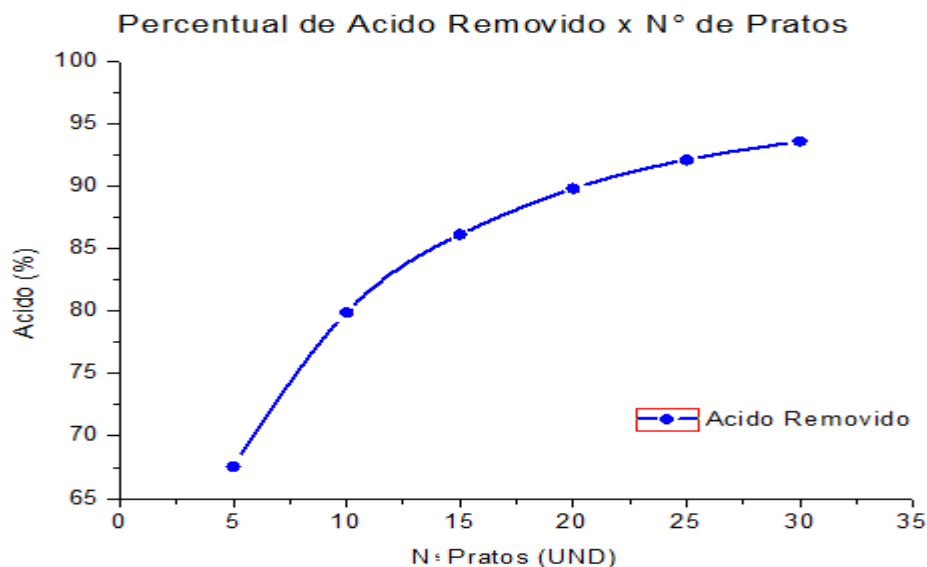


**Figura 5.14** - Percentual de ácido na Corrente de Topo x N° de Pratos

A coluna de destilação fracionada contendo 25 estágios permitiu a obtenção de uma corrente rica em hidrocarboneto contendo apenas 0,9% de acidez. Entretanto, apesar da acidez máxima permitida na corrente de topo da coluna ter sido obtida com a inserção de 25 estágios, a análise para validação do número de estágios não se limitou apenas ao comportamento da corrente de topo e considerou também a eficiência da remoção da acidez realizada pela corrente de fundo (CONC AC).

Para análise da eficiência da acidez removida pela corrente de fundo da coluna de destilação fracionada do PLO ácido, foi realizado um balanço de massa e de componentes das correntes que compõe o diagrama de fluxo. A corrente de entrada do diagrama é a do PLO ácido, com vazão mássica de 1000 Kg e composta de 100 Kg de ácido (acidez de 10%), que alimenta a coluna de destilação fracionada responsável pela separação e que posteriormente se divide em duas correntes sendo uma de topo com vazão mássica 900 kg (CONC HD) e uma de fundo com vazão mássica 100 kg (CONC AC). Os resultados obtidos são apresentados no gráfico da Figura 5.15 a seguir.





**Figura 5.15** - Percentual de ácido removido x N° de Pratos

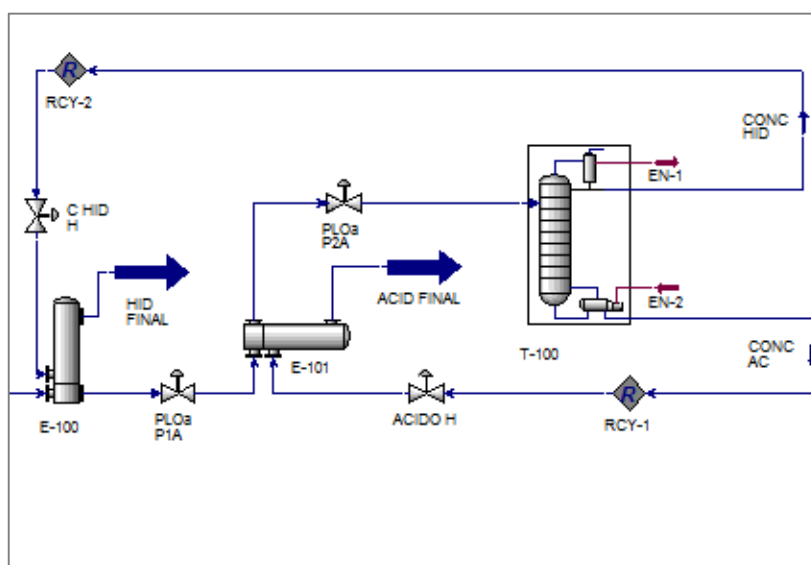
Como podemos observar através do gráfico da Figura 5.15 a eficiência de remoção da massa de ácido que compõe a corrente de PLO é diretamente proporcional à quantidade de pratos existente na coluna de destilação fracionada. Levando em consideração a necessidade da coluna de destilação fracionada atender a especificação requerida pela corrente de topo, a análise da validação do número de estágios ideais para máxima remoção de ácido pela corrente de fundo, limitou-se ao número mínimo de 25 estágios que apresentou uma eficiência de 92,11%. O incremento de mais estágios não teve sua viabilidade aprovada, devido baixo impacto no indicador de remoção de ácido, ou seja, apenas 0,3 % por estágio adicional.

Além de apresentar alta eficiência com a remoção dos ácidos, o processo de desacidificação via coluna de destilação fracionada também apresentou ser mais competitivo que o processo de separação via extração líquido-líquido. Essa conclusão baseou-se na comparação da produtividade do PLO desacidificado obtido em cada processo bem como a perda de PLO pela corrente de fundo ou solvente, que no caso da destilação fracionada foi de

apenas 0,79 %. Os dados das composições de todas as correntes envolvidas nesse diagrama de fluxo encontram-se disponível no ANEXO D.

### 5.3.2 Otimização do Diagrama de Fluxo

Com a conclusão da etapa de elaboração do diagrama de fluxo e a definição do número de estágios da coluna de destilação fracionada, foi dado início a etapa de otimização energética do diagrama. Nessa etapa foi identificado um alto potencial de recuperação da energia térmica perdida através das correntes de topo (CONC HD) e de fundo da coluna (CONC AC). Assim, conforme Figura 5.16 foram inseridos no diagrama de fluxo dois permutadores de calor em série, com o objetivo de recuperar a energia térmica perdida.

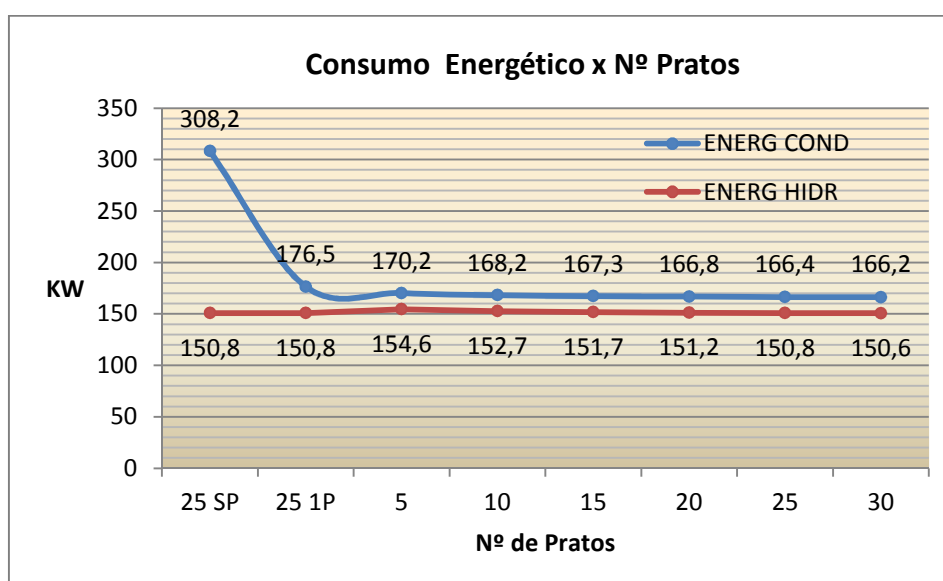


**Figura 5.16** - Permutadores de Calor

Antes de ser inserido o permutador de calor no fluxograma para recuperar a energia das correntes de topo (CONC HD) e de fundo (CONC AC), a coluna apresentava valores de consumo energético de 150,8KW para o condensador e 308,2KW para o refeedor. Após serem inseridos os permutadores de calor no diagrama de fluxo da coluna, o comportamento das

variáveis de consumo energético no condensador manteve-se estável, entretanto o consumo no refeedor apresentou uma redução acentuada no consumo energético de 308,2 para 166,4 KW, conforme gráfico da Figura 5.17.

Como a coluna composta por 25 estágios foi considerada a mais ideal, o gráfico da Figura 5.17 apresenta os consumos energéticos para coluna de 25 estágios antes da instalação do permutador de calor (25 SP), após a instalação de um permutador de calor (25 1P) e para 5, 10, 15, 20, 25 e 30 estágios com dois permutadores de calor. Outro comportamento possível de ser observado através do gráfico está relacionado ao número de estágios da coluna que, nesse caso, apresenta pouco impacto no resultado energético.

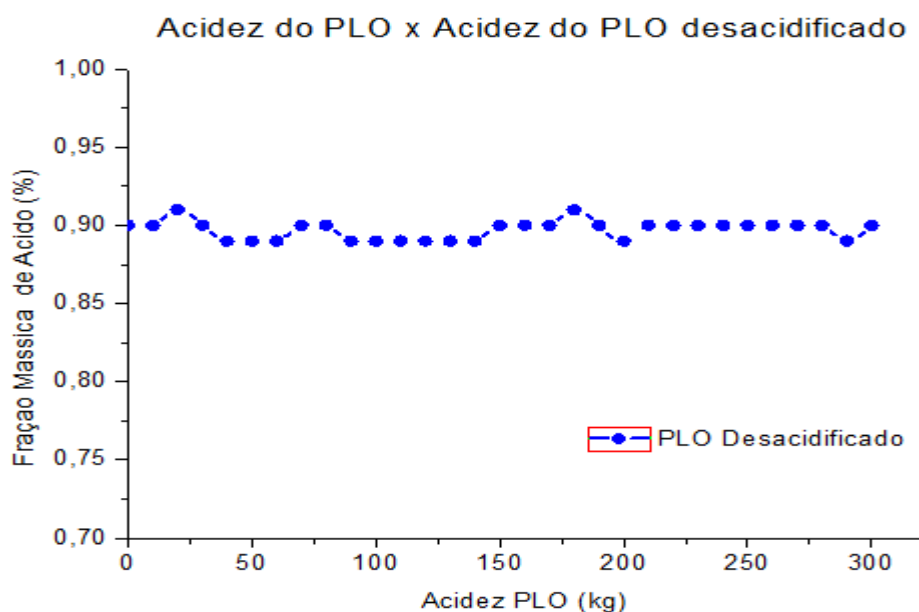


**Figura 5.17 - Consumo Energético x Nº de Pratos**

### 5.3.3 Análise de Sensibilidade do Processo de Destilação Fracionada

A análise de sensibilidade do diagrama de fluxo da destilação fracionada seguiu a metodologia aplicada ao diagrama de fluxo da extração líquido-líquido, e teve por objetivo identificar as variações nas características

da carga de alimentação, possíveis de serem absorvidas pelo processo modelado. Para desenvolvimento da análise do processo de destilação fracionada foi utilizado uma ferramenta do HYSYS para estudo de caso, chamada de *case study*, que auxiliou na avaliação do impacto causado pela variação da fração mássica de ácido palmítico na corrente de PLO na eficiência de desacidificação do PLO pela coluna de destilação fracionada conforme Figura 5.18.



**Figura 5.18** – Acidez do PLO x Acidez do PLO desacidificado

Analisando o gráfico da Figura 5.18, podemos observar que o intervalo de análise da sensibilidade do processo implementado no estudo de caso, ocorreu entre 0 Kg/h (0%) e 300 Kg/h (30%), com incrementos a cada 10 Kg/h (1%) e que o processo de desacidificação via destilação fracionada apresentou robustez na manutenção do parâmetro de qualidade do PLO desacidificado (CONC HID) que manteve-se na faixa de 0,90% da fração mássica da corrente atendendo assim em sua plenitude a norma da ANP.

## 6 CUSTO OPERACIONAL

A análise do custo operacional das rotas de processos estudadas como possíveis de serem aplicadas no processo de desacidificação do PLO, foi iniciada após a conclusão das etapas de elaboração do diagrama de fluxo e a otimização do consumo energético do diagrama. O custo operacional a ser calculado nesse capítulo, apesar de estar associado a etapa da engenharia conceitual da rota de processo a ser adotada, é um indicador importante a ser considerado na etapa de definição da rota.

Assim, para elaboração dos custos operacionais, foi necessário ser definido e levantado previamente os itens listados abaixo:

- Definição do modelo matemático/hipóteses;
- Definição das condições locais;

### 6.1.1 Definição do Modelo Matemático/Hipóteses

No desenvolvimento do modelo estacionário para os processos de desacidificação, foi definido o modelo matemático e as hipóteses que darão sustentação aos cálculos de consumo energético. Nesta etapa serão consideradas as seguintes hipóteses:

H.01 - Os componentes da corrente de alimentação basearam-se na análise do PLO obtido através do craqueamento catalítico do óleo de palma realizado com 10% de  $\text{CaCO}_3$  pela LHAMAS (2013).

H.02 - A vazão de alimentação do PLO é a mesma para todos os casos;

H.03 - Perda de carga nas tubulações entre processos é desprezível.

H.04 - A perda de calor para as vizinhanças e o calor de solução é desprezível;

H.05 - Retirada de fundo da Extração Líquido-Líquido será a corrente ácida e da Destinação no ponto de bolha, isto é, líquido saturado;

H.06 - Se a descarga térmica no condensador é exatamente igual ao calor latente da corrente ácida (ponto de orvalho), o condensado formado também estará saturado (ponto de bolha). Se a carga térmica for maior, o líquido será superaquecido;

H.07 - Processo de Extração Líquido-Líquido e Destilação Fracionada em regime permanente.

A hipótese 01 elimina a necessidade da etapa laboratorial para caracterização da corrente de alimentação. A hipótese 02 permite a comparação direta da eficiência energética dos processos analisados, eliminando o efeito carga de alimentação nos resultados finais.

As hipóteses 03 e 04 elimina a necessidade de cálculo da perda térmica ocasionada entre os equipamentos e acessório existentes no diagrama de fluxo com o meio ambiente.

As hipóteses 05 e 06 permitem a compensação energética no processo de destilação fracionada, mediante comportamento da corrente de saída. A hipótese 07 implica em assumir que para efeito de cálculo, a massa contida no volume de controle bem como suas propriedades, não varia com o tempo.

Podemos então concluir que, a quantidade de produto que entra no processo devera ser exatamente igual à quantidade de produto que sai. Esta condição e representada pela equação de continuidade (12), onde o somatório do fluxo mássicos que entram no processo de destilação fracionada  $\sum m_e$  é igual ao somatório do fluxo mássicos que saem dos processos de desacidificação  $\sum m_s$ .

$$\sum me = \sum ms \quad (4.12)$$

Onde:  $\sum me$  é o somatório da massa de entrada e  $\sum ms$  é o somatório da massa de saída.

### 6.1.2 Definições das Condições Locais

As definições das condições locais são consideradas outra etapa importante do processo de análise de implantação de um projeto, pois são através dessas definições que determinamos o custo operacional. Para o estudo do processo de desacidificação do PLO, foi considerado as condições locais listadas abaixo, para instalação do projeto:

C01: Unidade de Desacidificação do PLO anexo a Unidade de Craqueamento Catalítico do Óleo de Palma;

C02: Caldeira de Vapor operando com o combustível óleo BPF;

C03: Energia Elétrica fornecida pela distribuidora CELPA;

C04: Água proveniente de captação própria;

C05: Complexo Industrial instalado na cidade de Belém/PA

Com base nas condições locais, foi definida na Tabela 6.1 a procedência/fornecimento dos insumos e utilidades necessários para operação contínua dos processos analisados.

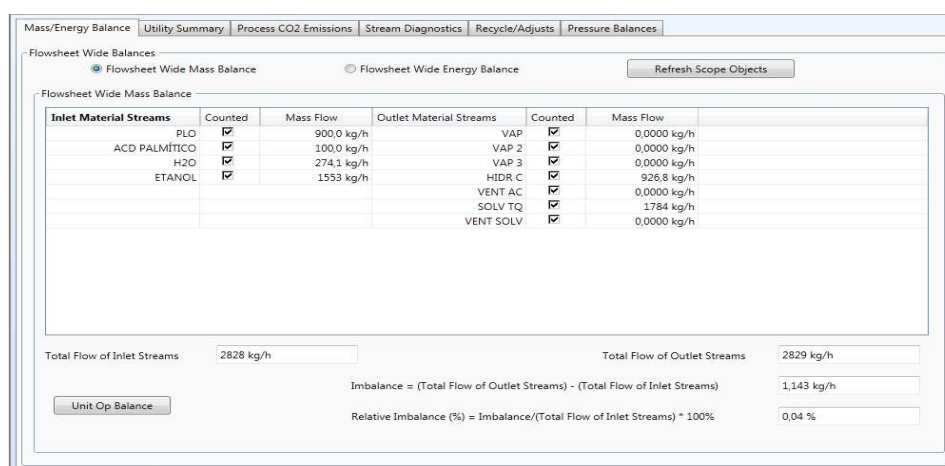
**Tabela 6.1** - Preço e procedência/fornecimento dos insumos e utilidades

Insumo/Utilidades	Aquisição	Preço
Água Clarificada	Complexo Industrial	R\$ 0,08 m <sup>3</sup>
Energia Elétrica	CELPA	R\$ 0,5404 kW

Insumo/Utilidades	Aquisição	Preço
Etanol	Mercado	R\$ 2,59 l
Óleo BPF	Mercado	R\$ 1,59 kg
PLO	Complexo Industrial	R\$ 1,20 kg

### 6.1.3 Consumo Energético da Extração Líquido-Líquido

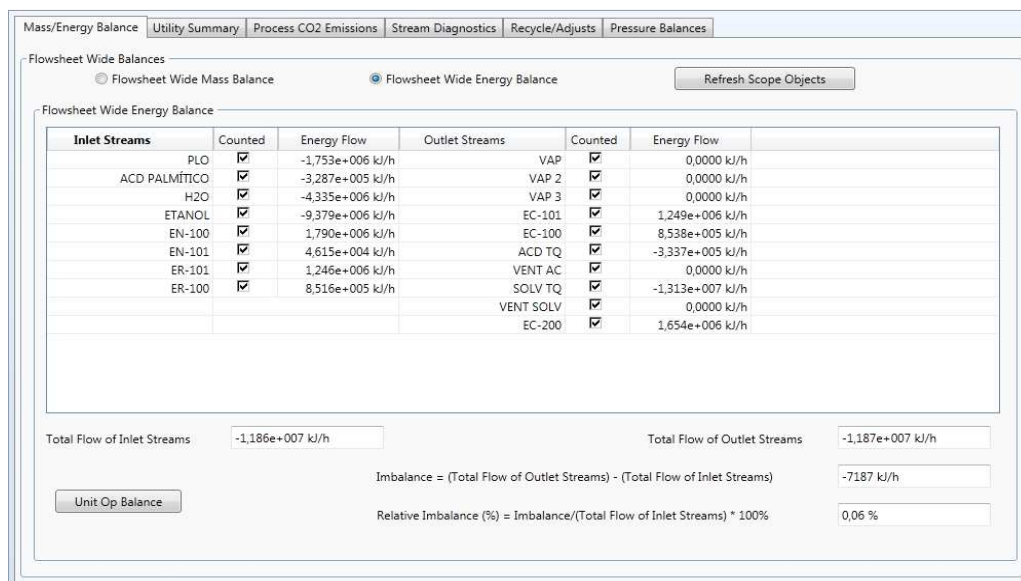
Consolidado as etapas de caracterização e otimização do diagrama de fluxo do processo de desacidificação do PLO, foi iniciado com base nas condições operacionais, a etapa de quantificação dos consumos energéticos do processo de extração líquido-líquido. Para desenvolvimento da análise do processo de extração líquido-líquido foi utilizado uma ferramenta do HYSYS para balanço de massa, chamada de *Mass/Energy Balance*, que não apresentou variações entre a massa de entrada e a massa de saída do sistema, conforme Figura 6.1.



**Figura 6.1** - Balanço de Massa ELL

A análise do balanço de energia do diagrama de fluxo também foi aprovado utilizando a ferramenta *Mass/Energy Balance*, que não apresentou variações entre a energia de entrada e a energia de saída do sistema, conforme **Figura 6.2**.





**Figura 6.2** - Balanço de Energia ELL

Assim, com base nos dados de entrada do diagrama de fluxo foram contabilizados os insumos e as utilidades necessárias para operação contínua do processo de desacidificação via extração líquido-líquido definidos na Tabela 6.2.

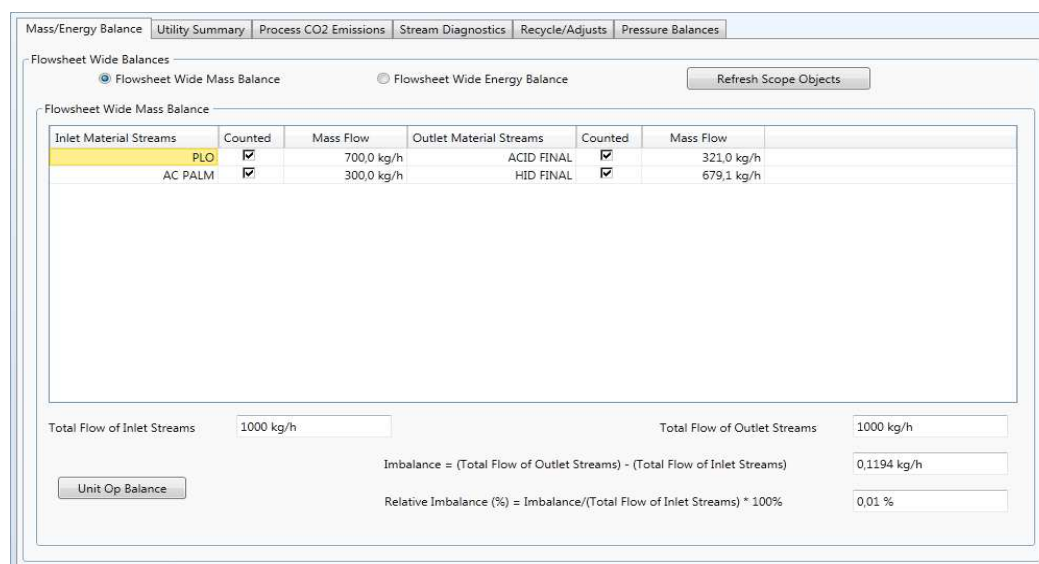
**Tabela 6.2** - Custo de Desacidificação do PLO via Extração Líquido-Líquido

Insumo/Utilidades	Unid.	Quantidade	Custo
Água Clarificada	m <sup>3</sup>	4.291	343,28
Energia Elétrica	KW	510,04	275,63
Etanol	l	196,8	509,71
Óleo BPF	kg	55,6	88,40
PLO	kg	1000	1.200

Assim com base nos consumos dos insumos/utilidades definidos na Tabela 6.2 e os custos unitários definidos na Tabela 6.1, concluímos que o custo de desacidificação de 1000 Kg de PLO através do processo de extração líquido-líquido é de R\$ 2.417,02. Os dados do balanço de massa de todas as correntes envolvidas nesse diagrama de fluxo encontram-se disponível no ANEXO C.

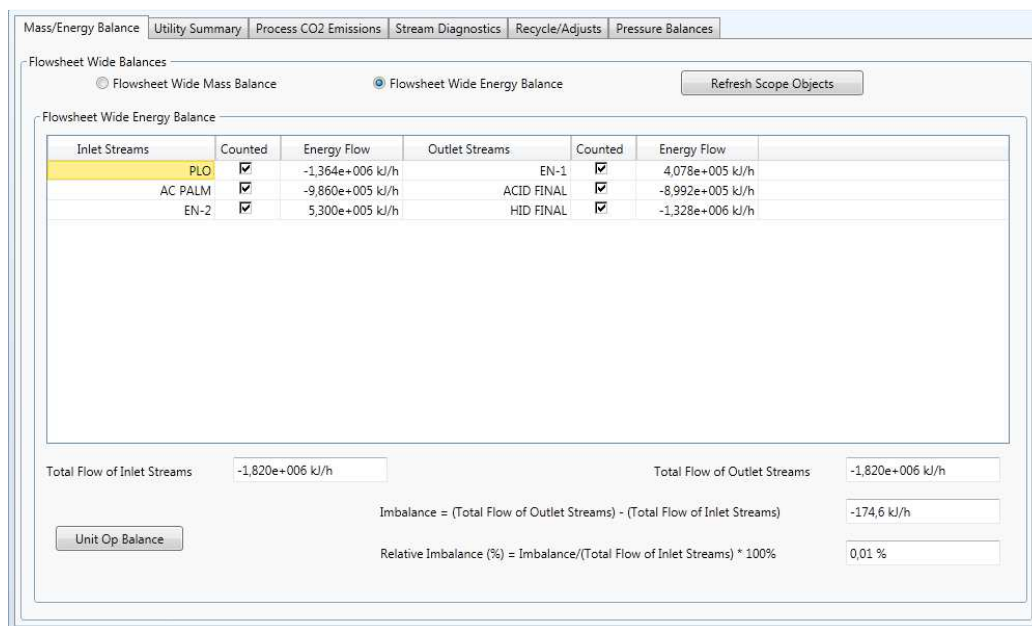
### 6.1.4 Consumo Energético da Destilação Fracionada

Consolidado as etapas de caracterização e otimização do diagrama de fluxo do processo de desacidificação do PLO, foi iniciado com base nas condições operacionais, a etapa de quantificação dos consumos energéticos do processo de destilação fracionada. Para desenvolvimento da análise do processo de destilação fracionada foi utilizado uma ferramenta do HYSYS para balanço de massa, chamada de *Mass/Energy Balance*, que não apresentou variações entre a massa de entrada e a massa de saída do sistema, conforme Figura 6.3.



**Figura 6.3** - Balanço de Massa Destilação Fracionada

A análise do balanço de energia do diagrama de fluxo também foi aprovado utilizando a ferramenta *Mass/Energy Balance*, que não apresentou variações entre a energia de entrada e a energia de saída do sistema, conforme Figura 6.4.



**Figura 6.4 - Balanço de Energia Destilação Fracionada**

Assim, com base nos dados de entrada do diagrama de fluxo, foram contabilizados os insumos e as utilidades necessárias para operação contínua do processo de desacidificação via destilação fracionada, definidos na Tabela 6.3.

**Tabela 6.3 - Custo de Desacidificação do PLO via Destilação Fracionada**

Insumo/Utilidades	Unid.	Quantidade	Custo
Água Clarificada	m <sup>3</sup>	3.582	286,52
Energia Elétrica	KW	150,8	81,49
Óleo BPF	kg	15,88	25,25
PLO	kg	1000	1.200

Assim com base nos consumos dos insumos/utilidades definidos na Tabela 6.3 e os custos unitários definidos na Tabela 6.1, concluímos que o custo de desacidificação de 1000 Kg de PLO através do processo de destilação fracionada é de R\$ 1.593,27. Esse custo de produção aliado aos resultados de performance e qualidade do PLO obtido nos permite concluir

que o processo de destilação fracionada é a melhor rota de processo, pensando em escala industrial, para o processo de desacidificação do PLO após craqueamento. Os dados do balanço de massa de todas as correntes envolvidas nesse diagrama de fluxo encontram-se disponível no ANEXO E.

## 7 CONCLUSÃO

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver dois diagramas de fluxo, no simulador de processos ASPEN HYSYS, sendo um do processo de extração líquido-líquido e outro da destilação fracionada, com o intuito de avaliar qual dos processos permite a obtenção de um PLO com acidez dentro dos padrões de qualidade definidos pelas agencias reguladoras e com menor aporte energético.

De acordo com a análise dos resultados das simulações realizadas neste trabalho torna-se possível as seguintes conclusões:

- a) O ASPEN HYSYS apresentou ser uma ferramenta adequada para desenvolvimento de pesquisas envolvendo o produto líquido orgânico (PLO), representado por um sistema multicomponente, baseado na composição obtida por LHAMAS (2013) através dos testes realizados em escala piloto;
- b) O pacote termodinâmico selecionado nesta pesquisa, para o cálculo das propriedades no equilíbrio, foi o General-NRTL que é uma variação do modelo NRTL tradicional disponibilizada pelo ASPEN HYSYS. Com esse pacote foi possível utilizar mais parâmetros de interação binária para melhor representar as interações dos subsistemas binários que constituem a mistura multicomponente;
- c) A simulação da destilação fracionada do produto líquido orgânico (PLO) apresentou custo operacional de R\$ 1,593/Kg (, ou seja, 34,1% inferior ao custo operacional obtido com a extração líquido-líquido, que apresentou R\$2,417/Kg(.

d) O processo de desacidificação via destilação fracionada apresentou ser mais eficiente no processo de remoção da acidez presente no PLO, quando comparado ao processo de extração líquido-líquido. Com a destilação fracionada foi possível atingir 0,9% de acidez final, uma remoção de 91% da acidez inicial em uma única coluna. Já com o processo de extração líquido-líquido, após três estágios de extração foi possível atingir 2,02% de acidez final, uma remoção de 80% da acidez inicial, que nesse caso não atende as normas da ANP.

e) Para viabilizar o processo de extração líquido-líquido foram adicionadas unidades operacionais adicionais que permitissem, além da qualidade do PLO nos padrões ANP, a máxima recuperação dos hidrocarbonetos. Essa ação foi necessária devido a corrente de extrato ter representado apenas 13,5% da corrente de entrada. Após alterações a recuperação do processo passou para 92,6%.

f) Assim com base nos resultados obtidos nesse trabalho, apesar da diferença na eficiência de remoção da acidez obtida entre os processos comparados não restringir a aplicação das tecnologias no processo de desacidificação do PLO, uma análise dos investimentos necessários associados aos custos operacionais nos permite concluir que o processo de desacidificação via destilação fracionada apresenta maior custo benefício.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 13 de agosto de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.

ASPEN ONE. **A sequential Modular Simulators**. Cambridge, M.A, AspenTech, 2006.

ASPEN TECHNOLOGY INC. **Hysys® Operations Guide**.USA. 2005.

BOSTON, J. F.; SULLIVAN Jr, S. L. **An algorithm for solving the mass balance equations in multistage separation processes**. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1972.

CHANG, C. C., WAN, S. W. **Chinas motor fuels from tung oil**. Ind. Eng. Chem, v. 39, n. 12,1543–1548, 1947.

CORDEIRO, A. F.; **Estudo de simulação e controle de uma unidade de processamento de gás natural** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química (EQ), 2011.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical Engineering - Particle Technology and Separation Process**. Vol. 2, 4ª Edição, Editora Butterworth Heinemann, EUA, 1996.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical Engineering - Chemical Engineering Design**. Vol. 6, 4ª Edição, Editora Butterworth Heinemann, EUA, 2005.

CUSACK, R. W.; FREMEAUX, P. A Fresh Look at Liquid, Liquid Extraction Part 2: Inside the Extractor. **Chemical Engineering**, v. 98 (3), p. 132, 138, 1991

FACCHIN, L; PASQUINI, C. **Extração líquido-líquido em sistema de fluxo**. Química Nova, 1998.

FRANK, T. C.; DAHURON, L.; HOLDEN, B. S.; PRINCE, W. D.; SEIBERT, A. F.; WILSON, L. C. **Perry's** (2008).

FRUEHAUF, P. S. MAHONEY, D. P. **Improve distillation column control design**. V: 75–83. Março 1994.

FRYBRID, **The Diesel Engine and it's Development: A Historical Timeline**, Disponível em: <[www.frybrid.com/history.htm](http://www.frybrid.com/history.htm)>. Acesso em: 20 de dezembro 2014.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 4ª ed. Prentice Hall, Nova jersey, 2003.

GRACIA-FADRIQUE, J., BROCCOS, P., PIÑERO, A. et al., 2002, **Activity Coefficients at Infinite Dilution from Surface Tension Data**, *Langmuir*, v. 18, pp. 3604-3608.

HAMM, W. Liquid, liquid extraction in the food industry. In: Lo, T.C., Baird, M.H., Hanson, C. **Handbook of Solvent Extraction**, p.593, 597, John Wiley and Sons, New York, 1983.



HAMM, W. **Liquid-Liquid Extraction in the Food Processing**. In: Thornton, J. D. Science and Practice of Liquid-Liquid Extractions. Oxford: Clarendon Press, vol. 2, p.309-326, 1992.

JUNGES, J. J. **Avaliação de políticas de operação de colunas de destilação em batelada**. 2010. 37f. Monografia (Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

KISTER, H. Z. **Distillation Design**. McGraw-Hill, EUA, 1992.

KORETSKY, M. D.; **Termodinâmica Para Engenharia Química**, Ed. LTC, 2007.

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

LACEY, J. W., SVRCEK, W. Y. **Computers and chemical engineers**. 40th Canadian Chemical Engineering Conference, Halifax, NS, Canada.1990.

LHAMAS, D. E. L.; **Investigação do Processo de Purificação do Biodiesel do Óleo Palma (Elaeisguineensis)**, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA; Belém; 2009.

LUYBEN, W. L. **Process Modeling Simulation and Control for Chemical Engineers**. 2nd Ed. USA: Wiley, 1996.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production A review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999

MAHER, K.D; BRESSLER, D.C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, **Bioresource Technology**, v 98, p. 2351–2368, 2006.

McCABE, W. L.; SMITH, J.C. **Operaciones de Ingeniería Química**. Vol. 2, Editora Reverta, S.A, Espanha, 1987.

MORAES, L. S.; **Extração Líquido-Líquido de Ácido Succínico Usando Contactores com Membranas de Fibra Oca**. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

MURPHREE, E. V. **Rectifying column calculations with particular reference to N component mixtures**.Ind. Engng.Chem, Vol. 17, 1925

NITSKE, W. R., WILSON, C. M., 1965, **Rudolf Diesel: Pioneer of the Age of Power**, Oklahoma, University of Oklahoma Press, pp. 139.

OASMAA, A.; ELLIOTT, D. C.; KORHONEN, J. **Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils**. Energy Fuels. V. 24, pag. 6548–6554, 2010.

PERRY, R.H. ; CHILTON, C. H. **Chemical Engineer's Handbook**. 5a Edição, EditoraMc-Graw Hill, EUA, 1973.

PINA, C. G. **Desempenho de uma coluna de discos rotativos na desacidificação do óleo de milho**. 115p, Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, J. P., 2000. **The Properties of Gases and Liquids**. 5 ed. McGraw-Hill.

PRADO, C.M.R.; ANTONIOSI FILHO N. R. **Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils.** J. Anal. Appl. Pyrolysis. V. 86, pag. 338-347, 2009.

QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> no craqueamento do óleo de soja.** 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

REIPERT, É. C. D. **Desacidificação de óleos de babaçu e de algodão por extração líquido-líquido.** 2005. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**, p.194. 2004.

ROBBINS, L. A., CUSACK, R. W., 1999, **Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment.** In: Perry, R. H., Green, D. W. (eds), Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7 ed., chapter 15, New York, USA. McGraw-Hill.

RODRIGUES, C. E. C. **Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido.** 2004. 221 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

ROITMAN, V. **Curso de formação de operadores de refinaria: operações unitárias.** Curitiba: PETROBRAS: Unicen P, 2002.

ROSE, A., WILLIAMS, T. J. **Punched card devices for distillation calculations.** Ind. Eng. Chem. , 42: 2494. 1950.

SANTOS, W. G. **Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, 2013.

SILVA, R. M. **Craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras**. 2010. Tese (Doutorado em Química)- Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2010.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica**. Química Nova, v 30, p. 667-676. 2007

TAUFIQURRAHMI, N.; BHATIA, S. **Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels**. Energy Environ. Sci. V. 4, pag. 1087–1112, 2011.

TERIBELE, T.; FRANÇA, L.F.; MACHADO, N.T.; ARAÚJO, M.E. **Simulação do Processo de Produção de Biodiesel de Dendê da Unidade Piloto da UFPA**. In: III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2009.

TRINDADE, T.; PALMEIRA, V.; SILVA, J. M.; ANASTÁCIO, P. **Introdução a simulação de Processos (Módulo 1). Modelação e Simulação de Unidades Processuais**. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa departamento de Engenharia Química. Lisboa, Setembro 2005.

TRINDADE, T.; PALMEIRA, V.; SILVA, J. M.; ANASTÁCIO, P. **Extracção Líquido-Líquido (Módulo 4). Modelação e Simulação de Unidades**

**Processuais.** Instituto Superior de Engenharia de Lisboa departamento de Engenharia Química. Lisboa, Setembro 2004.

















## ANEXO C – BALANÇO DE MASSA EXTRAÇÃO LIQ-LIQ (Parte 1)

BALANÇO DE MASSA - ELLC												
Parâmetro	Unit	PLO	ACD PALM	PLOa	SOLVENTE	FL 1	FP 1	AL EXT 1	VAP	SOLV 1E	SOLV 2E	AL EXT 2
Vapour Fraction		0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Temperature	C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	4,172	0,390	4,562	48,935	5,976	25,363	31,339	0,000	26,777	12,683	18,659
Mass Flow	kg/h	900,000	100,000	1000,000	1827,526	708,436	1291,564	2000,000	0,000	1000,000	473,646	1182,082
Liquid Vol Flow	m <sup>3</sup> /h	1,131	0,113	1,244	2,226	0,885	1,578	2,463	0,000	1,218	0,577	1,462
Parâmetro	Unit	VAP 2	FL 2	FP 2	SOLV 3E	AL EXT 3	VAP 3	FL3	FP3	FPT	C SOLV FP A	C ACD FP
Vapour Fraction		1	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0
Temperature	C	25	25	25	25	25	25	25	25,000	25,000	85,881	85,881
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	0,000	3,794	14,865	9,476	13,269	0,000	2,677	10,592	50,820	46,063	4,757
Mass Flow	kg/h	0,000	486,439	695,642	353,880	840,319	0,000	368,921	471,398	2458,604	1751,273	707,331
Liquid Vol Flow	m <sup>3</sup> /h	0,000	0,612	0,850	0,431	1,043	0,000	0,467	0,576	3,004	2,138	0,866
Parâmetro	Unit	C SOLV FL A	C HID FL	H2O	ETANOL	SOLV C	FPT A	FL3 A	SOLV REC	C HID FP	ACD 1ªDEST A	C HID A
Vapour Fraction		1	0	0	0	0	0,906	0,320	0	0	0	0,079
Temperature	C	86,765	86,765	25,000	25,000	25,000	85,881	86,765	31,382	83,747	349,594	85,425
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	0,856	1,821	15,217	33,718	26,777	50,820	2,677	46,950	4,420	0,336	6,242
Mass Flow	kg/h	31,329	337,592	274,129	1553,397	1000,000	2458,604	368,921	1783,747	620,260	87,071	957,852
Liquid Vol Flow	m <sup>3</sup> /h	0,038	0,429	0,275	1,952	1,218	3,004	0,467	2,177	0,767	0,099	1,196

## ANEXO C – BALANÇO DE MASSA EXTRAÇÃO LIQ-LIQ (Parte 2)

BALANÇO DE MASSA - ELLC												
Parâmetro	Unit	ACD 2ªDEST A	HIDR C	ACIDO REC	VENT SOLV	VENT AC	ACD TQ	SOLV TQ	C ACD FP A	ACD 1ªDEST	ACD 1ªDEST E	FPT P
Vapour Fraction		0	0	0	1	1	0	0	0,252	0	0	0,027
Temperature	C	341,411	83,384	90,376	31,382	90,376	90,376	31,382	94,123	90,881	349,594	79,766
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	0,110	6,131	0,447	0,000	0,000	0,447	46,950	4,757	0,336	0,336	50,820
Mass Flow	kg/h	31,024	926,828	118,094	0,000	0,000	118,094	1783,747	707,331	87,070	87,070	2458,604
Liquid Vol Flow	m3/h	0,037	1,159	0,136	0,000	0,000	0,136	2,177	0,866	0,099	0,099	3,004
Parâmetro	Unit	C SOLV FP	C SOLV FP E	FL3 P	C SOLV FL	C SOLV FL E	C HID	ACD 2ªDEST	ACD 2ªDEST E	SOLV REC A		
Vapour Fraction		0,749	1	0	0	1	0,008	0	0	0,732		
Temperature	C	79,220	85,921	72,667	30,000	87,205	83,939	88,940	341,411	79,207		
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3		
Molar Flow	kgmole/h	46,077	46,077	2,677	0,873	0,873	6,242	0,110	0,110	46,950		
Mass Flow	kg/h	1751,801	1751,801	368,921	31,946	31,946	957,852	31,024	31,024	1783,747		
Liquid Vol Flow	m3/h	2,138	2,138	0,467	0,039	0,039	1,196	0,037	0,037	2,177		

## ANEXO D - COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES NA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DA DESTILAÇÃO - 5P											
COMPONENTE	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
n-Nonane	0,023863	0	0,021823	0	0,023778	0	0	0,021823	0,023778	0,023778	0,021823
n-Decane	0,020514	0	0,01876	0	0,020441	0	0	0,01876	0,020441	0,020441	0,01876
n-C11	0,028863	0	0,026396	0	0,028761	0	0	0,026396	0,028761	0,028761	0,026396
n-C12	0,032453	0	0,029679	0,000001	0,032338	0,000001	0,000001	0,029679	0,032337	0,032337	0,029679
1-Heptadecen	0,070771	0	0,064722	0,0028	0,070269	0,0028	0,0028	0,064722	0,070269	0,070269	0,064722
Ciclododecano*	0,018618	0	0,017027	0,000001	0,018552	0,000001	0,000001	0,017027	0,018552	0,018552	0,017027
1C16oicAcid	0	1	0,085478	0,702371	0,03021	0,702395	0,702371	0,085478	0,030215	0,030215	0,085478
7-Octadecanona*	0,016707	0	0,015279	0,015256	0,015281	0,015254	0,015256	0,015279	0,015282	0,015282	0,015279
1-Metilciclooctanol*	0,02376	0	0,021729	0,000001	0,023676	0,000001	0,000001	0,021729	0,023676	0,023676	0,021729
9-Octaden-1-ol(z)*	0,042103	0	0,038504	0,082031	0,034605	0,082026	0,082031	0,038504	0,034604	0,034604	0,038504
2-Nonadecanona*	0,022445	0	0,020527	0,035885	0,019151	0,035882	0,035885	0,020527	0,019151	0,019151	0,020527
3-Octadecanona*	0,033159	0	0,030325	0,02948	0,030401	0,029477	0,02948	0,030325	0,030401	0,030401	0,030325
2-Heptadecanona*	0,112904	0	0,103253	0,030679	0,109755	0,030673	0,030679	0,103253	0,109754	0,109754	0,103253
8-Heptadeceno*	0,030249	0	0,027663	0,00105	0,030047	0,00105	0,00105	0,027663	0,030047	0,030047	0,027663
1-Pentadecen	0,057949	0	0,052996	0,000185	0,057727	0,000185	0,000185	0,052996	0,057727	0,057727	0,052996
n-C13	0,05375	0	0,049155	0,000009	0,053558	0,000009	0,000009	0,049155	0,053558	0,053558	0,049155
n-C15	0,094064	0	0,086024	0,000215	0,093711	0,000215	0,000215	0,086024	0,09371	0,09371	0,086024
n-C14	0,054766	0	0,050085	0,00004	0,054568	0,00004	0,00004	0,050085	0,054568	0,054568	0,050085
n-C16	0,032524	0	0,029744	0,000294	0,032382	0,000294	0,000294	0,029744	0,032382	0,032382	0,029744
n-C17	0,03901	0	0,035676	0,001301	0,038755	0,001301	0,001301	0,035676	0,038755	0,038755	0,035676
Heptilciclohexano*	0,031625	0	0,028922	0,000006	0,031512	0,000006	0,000006	0,028922	0,031512	0,031512	0,028922
1-Tridecene	0,035137	0	0,032133	0,000009	0,035011	0,000009	0,000009	0,032133	0,035011	0,035011	0,032133
Cidotetracosano*	0,027675	0	0,02531	0,098244	0,018776	0,098241	0,098244	0,02531	0,018779	0,018779	0,02531
5-Undeceno*	0,021934	0	0,020059	0,00001	0,021855	0,00001	0,00001	0,020059	0,021855	0,021855	0,020059
2-Tetradeceno*	0,075157	0	0,068733	0,000131	0,074879	0,000131	0,000131	0,068733	0,074878	0,074878	0,068733

## ANEXO D - COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES NA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DA DESTILAÇÃO - 10P											
COMPONENTE	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
n-Nonane	0,023863	0	0,021823	0	0,023796	0	0	0,021823	0,023796	0,023796	0,021823
n-Decane	0,020514	0	0,01876	0	0,020457	0	0	0,01876	0,020457	0,020457	0,01876
n-C11	0,028863	0	0,026396	0	0,028783	0	0	0,026396	0,028783	0,028783	0,026396
n-C12	0,032453	0	0,029679	0	0,032363	0	0	0,029679	0,032363	0,032363	0,029679
1-Heptadecen	0,070771	0	0,064722	0,000211	0,070555	0,000211	0,000211	0,064722	0,070556	0,070556	0,064722
Ciclododecano*	0,018618	0	0,017027	0	0,018567	0	0	0,017027	0,018567	0,018567	0,017027
1C16oicAcid	0	1	0,085478	0,823618	0,018731	0,823631	0,823618	0,085478	0,018719	0,018719	0,085478
7-Octadecanona*	0,016707	0	0,015279	0,004252	0,016276	0,004251	0,004252	0,015279	0,016277	0,016277	0,015279
1-Metilciclooctanol*	0,02376	0	0,021729	0	0,023694	0	0	0,021729	0,023694	0,023694	0,021729
9-Octaden-1-ol(z)*	0,042103	0	0,038504	0,052599	0,03723	0,052595	0,052599	0,038504	0,03723	0,03723	0,038504
2-Nonadecanona*	0,022445	0	0,020527	0,019342	0,020634	0,019341	0,019342	0,020527	0,020634	0,020634	0,020527
3-Octadecanona*	0,033159	0	0,030325	0,010685	0,032101	0,010684	0,010685	0,030325	0,032102	0,032102	0,030325
2-Heptadecanona*	0,112904	0	0,103253	0,006896	0,111966	0,006895	0,006896	0,103253	0,111968	0,111968	0,103253
8-Heptadeceno*	0,030249	0	0,027663	0,000086	0,030157	0,000086	0,000086	0,027663	0,030157	0,030157	0,027663
1-Pentadecen	0,057949	0	0,052996	0,000005	0,057787	0,000005	0,000005	0,052996	0,057788	0,057788	0,052996
n-C13	0,05375	0	0,049155	0	0,0536	0	0	0,049155	0,053601	0,053601	0,049155
n-C15	0,094064	0	0,086024	0,000005	0,093802	0,000005	0,000005	0,086024	0,093803	0,093803	0,086024
n-C14	0,054766	0	0,050085	0,000001	0,054614	0,000001	0,000001	0,050085	0,054614	0,054614	0,050085
n-C16	0,032524	0	0,029744	0,000013	0,032432	0,000013	0,000013	0,029744	0,032433	0,032433	0,029744
n-C17	0,03901	0	0,035676	0,000094	0,038893	0,000094	0,000094	0,035676	0,038894	0,038894	0,035676
Heptilciclohexano*	0,031625	0	0,028922	0	0,031537	0	0	0,028922	0,031537	0,031537	0,028922
1-Tridecene	0,035137	0	0,032133	0	0,035039	0	0	0,032133	0,035039	0,035039	0,032133
Ciclotetracosano*	0,027675	0	0,02531	0,082189	0,020167	0,082184	0,082189	0,02531	0,020166	0,020166	0,02531
5-Undeceno*	0,021934	0	0,020059	0	0,021873	0	0	0,020059	0,021873	0,021873	0,020059
2-Tetradeceno*	0,075157	0	0,068733	0,000003	0,074948	0,000003	0,000003	0,068733	0,074949	0,074949	0,068733



## ANEXO D - COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES NA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DA DESTILAÇÃO - 15P											
COMPONENTE	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
n-Nonane	0,023863	0	0,021823	0	0,023812	0	0	0,021823	0,023811	0,023811	0,021823
n-Decane	0,020514	0	0,01876	0	0,02047	0	0	0,01876	0,02047	0,02047	0,01876
n-C11	0,028863	0	0,026396	0	0,028802	0	0	0,026396	0,028801	0,028801	0,026396
n-C12	0,032453	0	0,029679	0	0,032383	0	0	0,029679	0,032383	0,032383	0,029679
1-Heptadecen	0,070771	0	0,064722	0,00002	0,070618	0,00002	0,00002	0,064722	0,070617	0,070617	0,064722
Ciclododecano*	0,018618	0	0,017027	0	0,018579	0	0	0,017027	0,018578	0,018578	0,017027
1C16oicAcid	0	1	0,085478	0,881416	0,01294	0,881466	0,881416	0,085478	0,012949	0,012949	0,085478
7-Octadecanona*	0,016707	0	0,015279	0,001329	0,016551	0,001327	0,001329	0,015279	0,01655	0,01655	0,015279
1-Metilciclooctanol*	0,02376	0	0,021729	0	0,023709	0	0	0,021729	0,023709	0,023709	0,021729
9-Octaden-1-ol(z)*	0,042103	0	0,038504	0,034393	0,038881	0,034369	0,034393	0,038504	0,038878	0,038878	0,038504
2-Nonadecanona*	0,022445	0	0,020527	0,010935	0,021401	0,010927	0,010935	0,020527	0,021401	0,021401	0,020527
3-Octadecanona*	0,033159	0	0,030325	0,004365	0,032691	0,00436	0,004365	0,030325	0,03269	0,03269	0,030325
2-Heptadecanona*	0,112904	0	0,103253	0,001879	0,112491	0,001877	0,001879	0,103253	0,112489	0,112489	0,103253
8-Heptadeceno*	0,030249	0	0,027663	0,000009	0,030183	0,000009	0,000009	0,027663	0,030183	0,030183	0,027663
1-Pentadecen	0,057949	0	0,052996	0	0,057825	0	0	0,052996	0,057824	0,057824	0,052996
n-C13	0,05375	0	0,049155	0	0,053635	0	0	0,049155	0,053634	0,053634	0,049155
n-C15	0,094064	0	0,086024	0	0,093863	0	0	0,086024	0,093862	0,093862	0,086024
n-C14	0,054766	0	0,050085	0	0,054649	0	0	0,050085	0,054648	0,054648	0,050085
n-C16	0,032524	0	0,029744	0,000001	0,032454	0,000001	0,000001	0,029744	0,032454	0,032454	0,029744
n-C17	0,03901	0	0,035676	0,000009	0,038926	0,000009	0,000009	0,035676	0,038926	0,038926	0,035676
Heptilciclohexano*	0,031625	0	0,028922	0	0,031557	0	0	0,028922	0,031557	0,031557	0,028922
1-Tridecene	0,035137	0	0,032133	0	0,035061	0	0	0,032133	0,035061	0,035061	0,032133
Cidotetracosano*	0,027675	0	0,02531	0,065644	0,021635	0,065635	0,065644	0,02531	0,021643	0,021643	0,02531
5-Undeceno*	0,021934	0	0,020059	0	0,021887	0	0	0,020059	0,021887	0,021887	0,020059
2-Tetradeceno*	0,075157	0	0,068733	0	0,074997	0	0	0,068733	0,074996	0,074996	0,068733

## ANEXO D - COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES NA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DA DESTILAÇÃO - 20P											
COMPONENTE	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
n-Nonane	0,023863	0	0,021823	0	0,023822	0	0	0,021823	0,023822	0,023822	0,021823
n-Decane	0,020514	0	0,01876	0	0,020479	0	0	0,01876	0,020479	0,020479	0,01876
n-C11	0,028863	0	0,026396	0	0,028815	0	0	0,026396	0,028815	0,028815	0,026396
n-C12	0,032453	0	0,029679	0	0,032398	0	0	0,029679	0,032398	0,032398	0,029679
1-Heptadecen	0,070771	0	0,064722	0,000002	0,070651	0,000002	0,000002	0,064722	0,070651	0,070651	0,064722
Ciclododecano*	0,018618	0	0,017027	0	0,018587	0	0	0,017027	0,018587	0,018587	0,017027
1C16oicAcid	0	1	0,085478	0,914534	0,009519	0,914509	0,914534	0,085478	0,009505	0,009505	0,085478
7-Octadecanona*	0,016707	0	0,015279	0,000449	0,016638	0,000449	0,000449	0,015279	0,016638	0,016638	0,015279
1-Metilciclooctanol*	0,02376	0	0,021729	0	0,02372	0	0	0,021729	0,02372	0,02372	0,021729
9-Octaden-1-ol(z)*	0,042103	0	0,038504	0,023146	0,039912	0,02313	0,023146	0,038504	0,039908	0,039908	0,038504
2-Nonadecanona*	0,022445	0	0,020527	0,006476	0,021814	0,006474	0,006476	0,020527	0,021814	0,021814	0,020527
3-Octadecanona*	0,033159	0	0,030325	0,001889	0,03293	0,001889	0,001889	0,030325	0,03293	0,03293	0,030325
2-Heptadecanona*	0,112904	0	0,103253	0,000531	0,112665	0,00053	0,000531	0,103253	0,112664	0,112664	0,103253
8-Heptadeceno*	0,030249	0	0,027663	0,000001	0,030198	0,000001	0,000001	0,027663	0,030197	0,030197	0,027663
1-Pentadecen	0,057949	0	0,052996	0	0,057852	0	0	0,052996	0,057851	0,057851	0,052996
n-C13	0,05375	0	0,049155	0	0,053659	0	0	0,049155	0,053659	0,053659	0,049155
n-C15	0,094064	0	0,086024	0	0,093905	0	0	0,086024	0,093905	0,093905	0,086024
n-C14	0,054766	0	0,050085	0	0,054674	0	0	0,050085	0,054674	0,054674	0,050085
n-C16	0,032524	0	0,029744	0	0,032469	0	0	0,029744	0,032469	0,032469	0,029744
n-C17	0,03901	0	0,035676	0,000001	0,038944	0,000001	0,000001	0,035676	0,038944	0,038944	0,035676
Heptilciclohexano*	0,031625	0	0,028922	0	0,031572	0	0	0,028922	0,031572	0,031572	0,028922
1-Tridecene	0,035137	0	0,032133	0	0,035077	0	0	0,032133	0,035077	0,035077	0,032133
Cidotetracosano*	0,027675	0	0,02531	0,052972	0,022771	0,053014	0,052972	0,02531	0,022792	0,022792	0,02531
5-Undeceno*	0,021934	0	0,020059	0	0,021897	0	0	0,020059	0,021897	0,021897	0,020059
2-Tetradeceno*	0,075157	0	0,068733	0	0,075031	0	0	0,068733	0,075031	0,075031	0,068733

## ANEXO D - COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES NA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DA DESTILAÇÃO - 25 PRATOS											
COMPONENTE	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
n-Nonane	0,023863	0	0,017539	0	0,024362	0	0	0,017539	0,02436	0,02436	0,017539
n-Decane	0,020514	0	0,015078	0	0,020943	0	0	0,015078	0,020941	0,020941	0,015078
n-C11	0,028863	0	0,021215	0	0,029468	0	0	0,021215	0,029465	0,029465	0,021215
n-C12	0,032453	0	0,023853	0	0,033132	0	0	0,023853	0,033129	0,033129	0,023853
1-Heptadecen	0,070771	0	0,052018	0,000001	0,072252	0,000001	0,000001	0,052018	0,072246	0,072246	0,052018
Ciclododecano*	0,018618	0	0,013685	0	0,019008	0	0	0,013685	0,019007	0,019007	0,013685
1C16oicAcid	0	1	0,264986	0,926831	0,007501	0,926905	0,926831	0,264986	0,007513	0,007513	0,264986
7-Octadecanona*	0,016707	0	0,01228	0,000454	0,016881	0,000453	0,000454	0,01228	0,01688	0,01688	0,01228
1-Metilciclooctanol*	0,02376	0	0,017464	0	0,024258	0	0	0,017464	0,024256	0,024256	0,017464
9-Octaden-1-ol(z)*	0,042103	0	0,030946	0,029628	0,031465	0,029612	0,029628	0,030946	0,031491	0,031491	0,030946
2-Nonadecanona*	0,022445	0	0,016498	0,008115	0,019762	0,008107	0,008115	0,016498	0,019771	0,019771	0,016498
3-Octadecanona*	0,033159	0	0,024372	0,002162	0,033013	0,002159	0,002162	0,024372	0,033015	0,033015	0,024372
2-Heptadecanona*	0,112904	0	0,082986	0,000478	0,115081	0,000477	0,000478	0,082986	0,115073	0,115073	0,082986
8-Heptadeceno*	0,030249	0	0,022233	0	0,030882	0	0	0,022233	0,030879	0,030879	0,022233
1-Pentadecen	0,057949	0	0,042594	0	0,059162	0	0	0,042594	0,059157	0,059157	0,042594
n-C13	0,05375	0	0,039507	0	0,054875	0	0	0,039507	0,054871	0,054871	0,039507
n-C15	0,094064	0	0,069138	0	0,096033	0	0	0,069138	0,096025	0,096025	0,069138
n-C14	0,054766	0	0,040254	0	0,055913	0	0	0,040254	0,055908	0,055908	0,040254
n-C16	0,032524	0	0,023905	0	0,033205	0	0	0,023905	0,033202	0,033202	0,023905
n-C17	0,03901	0	0,028673	0	0,039827	0	0	0,028673	0,039824	0,039824	0,028673
Heptilciclohexano*		0	0,023245	0	0,032287	0	0	0,023245	0,032284	0,032284	0,023245
1-Tridecene	0,035137	0	0,025826	0	0,035872	0	0	0,025826	0,035869	0,035869	0,025826
Ciclotetracosano*	0,027675		0,020342	0,032331	0,015695	0,032286	0,032331	0,020342	0,015717	0,015717	0,020342
5-Undeceno*	0,021934	0	0,016122	0	0,022393	0	0	0,016122	0,022391	0,022391	0,016122
2-Tetradeceno*	0,075157	0	0,055242	0	0,076731	0	0	0,055242	0,076724	0,076724	0,055242

## ANEXO D - COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES NA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DA DESTILAÇÃO - 30 PRATOS											
COMPONENTE	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
n-Nonane	0,023863	0	0,021823	0	0,023834	0	0	0,021823	0,023834	0,023834	0,021823
n-Decane	0,020514	0	0,01876	0	0,020489	0	0	0,01876	0,020489	0,020489	0,01876
n-C11	0,028863	0	0,026396	0	0,028829	0	0	0,026396	0,028829	0,028829	0,026396
n-C12	0,032453	0	0,029679	0	0,032414	0	0	0,029679	0,032414	0,032414	0,029679
1-Heptadecen	0,070771	0	0,064722	0	0,070687	0	0	0,064722	0,070687	0,070687	0,064722
Ciclododecano*	0,018618	0	0,017027	0	0,018596	0	0	0,017027	0,018596	0,018596	0,017027
1C16oicAcid	0	1	0,085478	0,947819	0,006001	0,947774	0,947819	0,085478	0,006088	0,006088	0,085478
7-Octadecanona*	0,016707	0	0,015279	0,000056	0,016682	0,000056	0,000056	0,015279	0,016682	0,016682	0,015279
1-Metilciclooctanol*	0,02376	0	0,021729	0	0,023732	0	0	0,021729	0,023732	0,023732	0,021729
9-Octaden-1-ol(z)*	0,042103	0	0,038504	0,010528	0,041083	0,010524	0,010528	0,038504	0,04109	0,04109	0,038504
2-Nonadecanona*	0,022445	0	0,020527	0,002396	0,022198	0,002396	0,002396	0,020527	0,022197	0,022197	0,020527
3-Octadecanona*	0,033159	0	0,030325	0,000376	0,033085	0,000376	0,000376	0,030325	0,033085	0,033085	0,030325
2-Heptadecanona*	0,112904	0	0,103253	0,000043	0,112766	0,000043	0,000043	0,103253	0,112765	0,112765	0,103253
8-Heptadeceno*	0,030249	0	0,027663	0	0,030213	0	0	0,027663	0,030213	0,030213	0,027663
1-Pentadecen	0,057949	0	0,052996	0	0,05788	0	0	0,052996	0,05788	0,05788	0,052996
n-C13	0,05375	0	0,049155	0	0,053686	0	0	0,049155	0,053686	0,053686	0,049155
n-C15	0,094064	0	0,086024	0	0,093952	0	0	0,086024	0,093952	0,093952	0,086024
n-C14	0,054766	0	0,050085	0	0,054701	0	0	0,050085	0,054701	0,054701	0,050085
n-C16	0,032524	0	0,029744	0	0,032485	0	0	0,029744	0,032485	0,032485	0,029744
n-C17	0,03901	0	0,035676	0	0,038964	0	0	0,035676	0,038964	0,038964	0,035676
Heptilciclohexano*	0,031625	0	0,028922	0	0,031587	0	0	0,028922	0,031587	0,031587	0,028922
1-Tridecene	0,035137	0	0,032133	0	0,035095	0	0	0,032133	0,035095	0,035095	0,032133
Cidotetracosano*	0,027675	0	0,02531	0,038783	0,024063	0,038831	0,038783	0,02531	0,02397	0,02397	0,02531
5-Undeceno*	0,021934	0	0,020059	0	0,021908	0	0	0,020059	0,021908	0,021908	0,020059
2-Tetradeceno*	0,075157	0	0,068733	0	0,075068	0	0	0,068733	0,075068	0,075068	0,068733

## ANEXO D - COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES NA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DA DESTILAÇÃO - 25 PRATOS - 1 PERMUTADOR								
COMPONENTE	PLO	ACD PALM	PLOa	CONC HID	CONC AC	PLOa P1A	C HID H	HID FINAL
n-Nonane	0,023863	0	0,021823	0,02383	0	0,021823	0,023831	0,023831
n-Decane	0,020514	0	0,01876	0,020486	0	0,01876	0,020486	0,020486
n-C11	0,028863	0	0,026396	0,028824	0	0,026396	0,028825	0,028825
n-C12	0,032453	0	0,029679	0,032408	0	0,029679	0,032409	0,032409
1-Heptadecen	0,070771	0	0,064722	0,070674	0	0,064722	0,070677	0,070677
Ciclododecano*	0,018618	0	0,017027	0,018593	0	0,017027	0,018594	0,018594
1C16oicAcid	0	1	0,085478	0,00727	0,935808	0,085478	0,007266	0,007266
7-Octadecanona*	0,016707	0	0,015279	0,01667	0,000153	0,015279	0,016671	0,016671
1-Metilciclooctanol*	0,02376	0	0,021729	0,023728	0	0,021729	0,023729	0,023729
9-Octaden-1-ol(z)*	0,042103	0	0,038504	0,04063	0,01539	0,038504	0,040595	0,040595
2-Nonadecanona*	0,022445	0	0,020527	0,022061	0,003842	0,020527	0,022056	0,022056
3-Octadecanona*	0,033159	0	0,030325	0,033039	0,000817	0,030325	0,033038	0,033038
2-Heptadecanona*	0,112904	0	0,103253	0,112736	0,000147	0,103253	0,112739	0,112739
8-Heptadeceno*	0,030249	0	0,027663	0,030207	0	0,027663	0,030208	0,030208
1-Pentadecen	0,057949	0	0,052996	0,05787	0	0,052996	0,057872	0,057872
n-C13	0,05375	0	0,049155	0,053676	0	0,049155	0,053678	0,053678
n-C15	0,094064	0	0,086024	0,093936	0	0,086024	0,093938	0,093938
n-C14	0,054766	0	0,050085	0,054691	0	0,050085	0,054693	0,054693
n-C16	0,032524	0	0,029744	0,032479	0	0,029744	0,03248	0,03248
n-C17	0,03901	0	0,035676	0,038957	0	0,035676	0,038958	0,038958
Heptilciclohexano*	0,031625	0	0,028922	0,031582	0	0,028922	0,031583	0,031583
1-Tridecene	0,035137	0	0,032133	0,035089	0	0,032133	0,03509	0,03509
Ciclotetracosano*	0,027675	0	0,02531	0,023605	0,043842	0,02531	0,023623	0,023623
5-Undeceno*	0,021934	0	0,020059	0,021904	0	0,020059	0,021904	0,021904
2-Tetradeceno*	0,075157	0	0,068733	0,075055	0	0,068733	0,075057	0,075057

## ANEXO D - COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES NA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DA DESTILAÇÃO - 25 PRATOS - SEM PERMUTADOR					
COMPONENTE	PLO	AC PALM	PLOa	CONC HID	CONC AC
n-Nonane	0,023863	0	0,021823	0,023832	0
n-Decane	0,020514	0	0,01876	0,020488	0
n-C11	0,028863	0	0,026396	0,028827	0
n-C12	0,032453	0	0,029679	0,032412	0
1-Heptadecen	0,070771	0	0,064722	0,070682	0
Ciclododecano*	0,018618	0	0,017027	0,018595	0
1C16oicAcid	0	1	0,085478	0,006861	0,93921
7-Octadecanona*	0,016707	0	0,015279	0,016674	0,00013
1-Metilciclooctanol*	0,02376	0	0,021729	0,02373	0
9-Octaden-1-ol(z)*	0,042103	0	0,038504	0,040832	0,013222
2-Nonadecanona*	0,022445	0	0,020527	0,022109	0,003347
3-Octadecanona*	0,033159	0	0,030325	0,033053	0,0007
2-Heptadecanona*	0,112904	0	0,103253	0,11275	0,000123
8-Heptadeceno*	0,030249	0	0,027663	0,03021	0
1-Pentadecen	0,057949	0	0,052996	0,057876	0
n-C13	0,05375	0	0,049155	0,053682	0
n-C15	0,094064	0	0,086024	0,093945	0
n-C14	0,054766	0	0,050085	0,054697	0
n-C16	0,032524	0	0,029744	0,032483	0
n-C17	0,03901	0	0,035676	0,038961	0
Heptilciclohexano*	0,031625	0	0,028922	0,031585	0
1-Tridecene	0,035137	0	0,032133	0,035092	0
Cidotetracosano*	0,027675	0	0,02531	0,023656	0,043268
5-Undeceno*	0,021934	0	0,020059	0,021906	0
2-Tetradeceno*	0,075157	0	0,068733	0,075062	0

## ANEXO E – BALANÇO DE MASSA DA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

BALANÇO DE MASSA - DEST 5 PRATOS												
PARÂMETRO	Unit	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
Vapour Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	C	25	25	25	344,45	241,87	344,45	225,71	232,87	241,87	30,00	220,71
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	4,172	0,390	4,562	0,375	4,187	0,375	0,375	4,562	4,187	4,187	4,562
Mass Flow	kg/h	900	100	1000	100	900,001	99,999	100	1000	900,011	900,011	1000
Liquid Volume Flow	m <sup>3</sup> /h	1,131	0,113	1,244	0,116	1,129	0,116	0,116	1,244	1,129	1,129	1,244

BALANÇO DE MASSA - DEST 10 PRATOS												
PARÂMETRO	Unit	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
Vapour Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	C	25	25	25	348,12	241,77	348,12	225,58	233,17	241,77	30,00	220,58
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	4,172	0,390	4,562	0,378	4,184	0,378	0,378	4,562	4,184	4,184	4,562
Mass Flow	kg/h	900	100	1000	100,001	900,001	99,999	100,001	1000	899,988	899,988	1000
Liquid Volume Flow	m <sup>3</sup> /h	1,131	0,113	1,244	0,115	1,129	0,115	0,115	1,244	1,129	1,129	1,244

BALANÇO DE MASSA - DEST 15 PRATOS												
PARÂMETRO	Unit	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
Vapour Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	C	25	25	25	349,28	241,72	349,29	225,52	233,24	241,72	30,00	220,52
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	4,172	0,390	4,562	0,381	4,181	0,381	0,381	4,562	4,181	4,181	4,562
Mass Flow	kg/h	900	100	1000	99,995	899,996	100,004	99,995	1000	900,0140	900,014	1000
Liquid Volume Flow	m <sup>3</sup> /h	1,131	0,113	1,244	0,115	1,130	0,115	0,115	1,244	1,130	1,130	1,244

## ANEXO E – BALANÇO DE MASSA DA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

BALANÇO DE MASSA - DEST 20 PRATOS												
PARÂMETRO	Unit	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
Vapour Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	C	25	25	25	349,844	241,682	349,844	225,471	233,268	241,682	30,000	220,471
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	4,172	0,390	4,562	0,383	4,179	0,383	0,383	4,562	4,179	4,179	4,562
Mass Flow	kg/h	900	100	1000	99,993	899,997	100,003	99,993	1000	900,005	900,005	1000
Liquid Volume Flow	m3/h	1,131	0,113	1,244	0,114	1,130	0,114	0,114	1,244	1,130	1,130	1,244

BALANÇO DE MASSA - DEST 25 PRATOS												
PARÂMETRO	Unit	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
Vapour Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	C	25	25	25	350,006	240,808	350,007	183,417	234,192	240,811	30,000	178,417
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	3,245	1,170	4,415	1,237	3,179	1,236	1,237	4,415	3,179	3,179	4,415
Mass Flow	kg/h	700	300	1000	321,049	678,996	321,004	321,049	1000	679,070	679,070	1000
Liquid Volume Flow	m3/h	0,880	0,340	1,220	0,366	0,854	0,366	0,366	1,220	0,854	0,854	1,220

BALANÇO DE MASSA - DEST 30 PRATOS												
PARÂMETRO	Unit	PLO	ACD PALM	PLOa	ACIDO H	CONC HID	CONC AC	ACID FINAL	PLOa P2A	C HID H	HID FINAL	PLOa P1A
Vapour Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	C	25	25	25	350,35	241,64	350,35	225,42	233,28	241,64	30,00	220,42
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	4,172	0,390	4,562	0,385	4,177	0,385	0,385	4,562	4,177	4,177	4,562
Mass Flow	kg/h	900	100	1000	100,005	899,997	100,003	100,005	1000	899,967	899,967	1000
Liquid Volume Flow	m3/h	1,131	0,113	1,244	0,114	1,130	0,114	0,114	1,244	1,130	1,130	1,244



## ANEXO E – BALANÇO DE MASSA DA DESTILAÇÃO - 5, 10, 15, 20, 25, 30, 25 1P E 25 SP PRATOS

BALANÇO DE MASSA - DEST 25 PRATOS - 1 PERMUTADOR									
PARÂMETRO	Unit	PLO	ACD PALM	PLOa	CONC HID	CONC AC	PLOa P1A	C HID H	HID FINAL
Vapour Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	C	25	25	25	241,66	350,17	220,43	241,66	30,00
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	4,172	0,390	4,562	4,178	0,384	4,562	4,178	4,178
Mass Flow	kg/h	900	100	1000	899,998	100,002	1000	899,968	899,968
Liquid Volume Flow	m <sup>3</sup> /h	1,131	0,113	1,244	1,130	0,114	1,244	1,130	1,130

BALANÇO DE MASSA - DEST 25 PRATOS - SEM PERMUTADOR						
PARÂMETRO	Unit	PLO	AC PALM	PLOa	CONC HID	CONC AC
Vapour Fraction		0	0	0	0	0
Temperature	C	25	25	25	241,65	350,22
Pressure	kPa	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Molar Flow	kgmole/h	4,172	0,390	4,562	4,178	0,385
Mass Flow	kg/h	900	100	1000	899,919	100,081
Liquid Volume Flow	m <sup>3</sup> /h	1,131	0,113	1,244	1,130	0,114