



**Vitor Emanuel
Moreira Ribeiro**

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE
BIODIESEL**



**Vitor Emanuel Moreira
Ribeiro**

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE
BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor. João Manuel da Costa e Araújo Pereira, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais, e á Patrícia pelo incansável apoio e esforço para que este momento fosse possível.

O júri

presidente

Prof. Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas
Professor auxiliar do departamento de química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira
Professor associado com agregação do departamento de química da Universidade de Aveiro

Doutora Mariana Belo Oliveira
Estagiária de pós-doutoramento da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Agradecimentos

Inúmeras são as pessoas que merecem o meu muito obrigado pelo apoio e motivação que me deram. Um grande obrigado para as pessoas do grupo Path pela maneira como proporcionaram a minha integração. Um agradecimento especial á Doutora Mariana Belo e ao Prof. Doutor João Coutinho pela orientação e acompanhamento neste trabalho, sem esquecer o Prof. Doutor Francisco Freitas que sempre mostrou disponibilidade para esclarecer qualquer duvida.

Palavras-chave

Biodiesel, modelos g^E , modelos EoS – g^E , EoS cubica, ELL, ELV, simulação de processos

Resumo

Dados de equilíbrio líquido-vapor e de equilíbrio líquido-líquido de sistemas binários e ternários presentes no processo de produção e purificação do biodiesel industrial foram utilizados aqui para avaliar o desempenho dos modelos mais comumente usados, modelos de energia livre de Gibbs em excesso (g^E), equações de estado cúbicas (EoS), equações de estado com regras de mistura EoS- g^E .

Os modelos usados neste estudo são o UNIFAC, a EoS Soave-Redlich-Kwong (SRK) com a regra de mistura de van der Waals, com a regra de mistura MHV2, a EoS Peng-Robinson (PR) usando a regra de mistura MHV2 e a EoS SRK predictiva (PSRK). Todos os modelos são utilizados com os parâmetros previamente estabelecidos e é estudada a aplicabilidade de cada modelo aos vários sistemas assim como é discutida a qualidade de cada descrição dos equilíbrios de fases. Finalmente é utilizado um simulador de processos (ASPEN) a fim de se simular a secagem do biodiesel e do glicerol.

Os resultados obtidos mostram que para os diferentes sistemas o modelo com melhor desempenho varia.

Keywords

Biodiesel, g^E models, EoS – g^E models, cubic EoS, LLE, VLE, process simulation

Abstract

Liquid-liquid and Vapor-Liquid equilibria data of binary and ternary systems formed at the biodiesel production and purification industrial units were used to evaluate the performance of commonly used excess Gibbs energy (g^E) models and cubic equations of state (EoS), equations of state with EoS – g^E mixing rules.

The models used in this study are the UNIFAC, Soave-Redlich-Kwong (SRK) EoS, the SRK-MHV2, the Peng-Robinson (PR) EoS using the MHV2 mixing rule and the predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK) EoS. All models were used with previously established parameters. The applicability of each model to the various systems is investigated and the quality of the description of the phase equilibria is discussed. Using these models a process simulator (ASPEN) was used to simulate the drying of biodiesel and a glycerol.

The results obtained show that for different systems the best performing model varies.

Índice

Nomenclatura	x
Lista de tabelas	xiii
Lista de figuras.....	xiv
Introdução.....	1
1. Introdução histórica.....	1
2. Matéria-prima.....	3
3. Produção de Biodiesel por Transesterificação.....	6
4. Purificação	10
4.1 Separação e purificação do glicerol.....	11
4.2 Separação e purificação do biodiesel.....	11
5. Modelos	12
5.1 Modelo UNIFAC.....	12
5.2 Equações de estado cúbicas	14
5.3 Regras de mistura EOS-g ^E	16
6. Motivação.....	19
Resultados e discussão	21
1.Equilíbrio Líquido-Vapor	21
1.1.Sistemas binários que contêm ésteres de ácidos gordos e metanol/etanol.....	21
1.2.Sistemas binários que contêm glicerol e álcoois/água	26
2.Equilíbrio líquido-líquido.....	29
2.1.Sistemas binários	30
2.1.1.Descrição da solubilidade da água em ésteres de ácidos gordos	30

Simulação do processo de purificação de biodiesel

2.1.2.Descrição da solubilidade da água em ácidos gordos	34
2.2.Sistemas ternários.....	40
2.2.1.Modelação do sistema oleato de metilo + metanol + glicerol	40
2.2.2.Modelação dos sistemas laurato/miristato/estearato de metilo + etanol + glicerol	42
2.2.3.Modelação dos sistemas laurato/miristato de metilo+ etanol + água.....	46
3.Simulação das unidades de purificação do biodiesel e do glicerol	49
Conclusões finais e trabalho futuro	53
Bibliografia.....	55

Nomenclatura

Lista de abreviações

AAD = Average absolute deviation (desvio médio absoluto)

CPA = cubic-plus- association

EoS = equation of state (equação de estado)

g^E = energia molar de Gibbs em excesso

ELL = equilíbrio líquido-líquido

MHV1 = regra de mistura de Huron-Vidal modificada de primeira ordem

MHV2 = regra de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem

NRTL = non-random two liquid

PR = Peng-Robinson

PSRK = Predictive Soave-Redlich-Kwong

SRK = Soave-Redlich-Kwong

UNIFAC = universal functional activity coefficient model

UNIQUAC = universal quasichemical model

ELV = equilíbrio líquido-vapor

Lista de Símbolos

a = parâmetro de energia no termo físico

Simulação do processo de purificação de biodiesel

a_0, c_1 = parâmetros para cálculo de a

A_i = sitio A na molécula i

b = co-volume

C = numero total de componentes

g = função de distribuição radial

k_{ij} = parametro de interacção binário

N = numero total de *tie lines*

P = pressão de vapor

q_i = parâmetro de área UNIFAC do componente puro

R = constante dos gases ideais

T = temperatura

x = fracção molar

Símbolos gregos

γ = coeficiente de actividade

η = densidade reduzida do fluido

θ_i = fracção de área superficial UNIFAC do componente i

ρ = densidade molar

ϕ_i = fracção de segmento UNIFAC do componente i

Ψ_{nm} = parâmetro de interação de grupo UNIFAC

ω = factor acêntrico

Símbolos inferiores a linha

i, j = índices dos componentes puros

liq. = líquido

r = reduzida

Símbolos superiores a linha

assoc. = association (associação)

phys. = physic (físico)

Lista de tabelas

Tabela 1 – Percentagem de ácidos gordos em diversos óleos vegetais	5
Tabela 2 – Formas de extracção do óleo de algumas matérias-primas.....	6
Tabela 3 – Vantagens e desvantagens da utilização do Metanol e do Etanol.....	7
Tabela 4 – Parâmetros das normas Brasileira, Europeia e Americana.....	9
Tabela 5 – Resultados da modelação do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas Éster de ácido gordo + metanol/etanol	25
Tabela 6 – Resultados da modelação do equilíbrio líquido-vapor para os sistemas glicerol + álcool/água	29
Tabela 7 – Resultados da modelação da solubilidade da água em diversos ésteres de ácidos gordos.....	34
Tabela 8 – Resultados da modelação da solubilidade da água em diferentes ácidos carboxílicos.....	39
Tabela 9 – Resultados da modelação do sistema ternário oleato de metilo + metanol + glicerol.....	42
Tabela 10 – Resultados da modelação do sistema ternário laurato de metilo+ etanol + água.....	48
Tabela 11 – Resultados da modelação do sistema ternário miristato de metilo+ etanol + água.....	48
Tabela 12 – Resultados das simulações efectuadas das unidades de evaporação da água do glicerol e da secagem do biodiesel.....	50

Lista de figuras

Figura 1 – Diagrama da energia consumida a nível mundial.....	1
Figura 2 – Percentagem de gases emitidos na combustão do biodiesel num motor de automóvel.....	3
Figura 3 – Reacção de transesterificação dos triglicerídeos a ésteres.....	8
Figura 4 – Diagrama simplificado da produção de biodiesel.	10
Figura 5 - ELV do sistema laurato de metilo+ metanol a 1 atm.....	22
Figura 6 - ELV do sistema miristato de metilo+ metanol a 1 atm..	22
Figura 7 - ELV do sistema oleato de metilo+ metanol a 1 atm.	23
Figura 8 – ELV do sistema laurato de metilo + etanol a 1 atm.	24
Figura 9 - ELV do sistema miristato de metilo + etanol a 1 atm.	24
Figura 10 - ELV do sistema oleato de metilo + etanol a 1 atm..	25
Figura 11 - ELV do sistema glicerol + metanol a 1 atm.	26
Figura 12 - ELV do sistema glicerol + propanol a 1 atm.....	27
Figura 13 - ELV do sistema glicerol + 2-propanol a 1 atm.....	27
Figura 14 - ELV do sistema glicerol + água a 1 atm.....	28
Figura 15 – Solubilidade da água em butanoato de etilo.....	32
Figura 16 - Solubilidade da água em heptanoato de metilo.....	32
Figura 17 - Solubilidade da água em decanoato de etilo.....	33
Figura 18 - Solubilidade da água em hexadecanoato de metilo.....	34
Figura 19 - Solubilidade da água em ácido heptanóico (a) e ácido heptanóico em água (b).....	36
Figura 20 - Solubilidade da água em ácido octanóico (a) e ácido octanóico em água (b).....	37

Simulação do processo de purificação de biodiesel

Figura 21 - Solubilidade da água em ácido nonanóico (a) e ácido nonanóico em água (b).....	38
Figura 22 - ELL do sistema oleato de metilo + metanol + glicerol a 313.15K....	41
Figura 23 - ELL do sistema miristato de metilo + etanol + glicerol a 303,15K. .	43
Figura 24 - ELL do sistema laurato de metilo + etanol + glicerol a 303,15K.....	44
Figura 25 - ELL do sistema estearato de metilo + etanol + glicerol a 303,15K..	45
Figura 26 - ELL do sistema laurato de metilo + metanol + água a 298.15K.....	47
Figura 27 – Esquema da unidade de secagem de biodiesel utilizada na simulação.....	49
Figura 28 – Esquema das duas unidades de evaporação de água do glicerol.	50
Figura 29 –Resultados da simulação de uma coluna de secagem de biodiesel.	51
Figura 30 –Resultados da simulação da evaporação da água do glicerol em duas colunas em série.	52

Introdução

1. Introdução histórica

A ideia de se utilizar óleo vegetal como combustível data de 1895 quando Rudolf Diesel desenvolveu o primeiro motor a usar óleo vegetal como combustível. Diesel demonstrou este motor na World Exhibition em Paris em 1900 usando óleo de amendoim.[1]

Segundo dados da Agência Internacional de Energia, em 2006, o petróleo, o gás natural e o carvão representavam cerca de 67% da energia consumida mundialmente (Figura 1).[2]

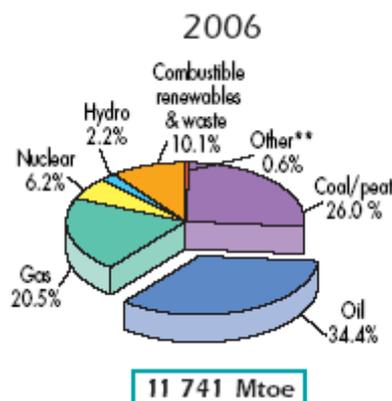


Figura 1 – Diagrama da energia consumida a nível mundial. [2]

Segundo o *Oil and Gas Journal* (O&GJ) estima-se que as reservas em 2004 eram de 1.27 trilhões de barris de crude e 173 trilhões m³ de gás natural, em reservas provadas. Em 2008 o nível de consumo diário era de 85 milhões de barris de crude e 7.36 bilhões m³ de gás natural. [3] Estes números indicam que a base energética sustentada em combustíveis fósseis, irá durar apenas mais algumas décadas, o que leva ao aumento constante do preço desta

matéria prima, que aliado ao facto dos jazigos se encontrarem em países com políticas instáveis, às limitações que o protocolo de Kyoto impuseram na emissão de CO₂ e ao aumento das necessidades energéticas, levam a que, nos últimos anos haja uma preocupação em encontrar alternativas sustentáveis a estas fontes de energia tradicionais e que sejam menos prejudiciais ao ambiente. Uma destas alternativas é a produção de energia, nomeadamente de combustíveis, a partir de matéria vegetal ou gordura animal (biomassa).

O biodiesel é um desses combustíveis que pode ser produzido pela transesterificação dos óleos vegetais e é visto como uma boa alternativa ao diesel comum (de proveniência fóssil), visto ter propriedades físico-químicas semelhantes o que possibilita a mistura entre ambos e o seu uso, em misturas ou puro, sem alterações no motor. Por ter mais oxigénio, o biodiesel, é um lubrificante melhor que o diesel fóssil, aumentando assim o tempo de vida do motor. Além disso, tem mais benefícios por ser produzido a partir de fontes renováveis, ser biodegradável, não tóxico e baixo em emissões.[4,5] O seu maior número de cetano, não conter aromáticos e conter mais cerca de 10% (m/m) de oxigénio fazem com que o biodiesel reduza as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e partículas durante a exaustão nos gases de escape em comparação com o diesel (Figura 2).[1,6] Existe um aumento das emissões de NO_x que tem origem na ignição quando o ar que preenche a câmara de combustão e que é constituído maioritariamente por oxigénio e por nitrogénio é sujeito a uma temperatura e pressão elevadas. O biodiesel tendo uma ignição mais lenta que o diesel e um maior número de cetano, provoca uma ignição com uma frente de ar muito quente e com maior pressão, que contribui para este aumento de NO_x que varia consoante a matéria prima utilizada na produção do biodiesel e pode ser atenuado com a utilização de adsorventes.[7,8] O facto de não conter hidrocarbonetos aromáticos policíclicos tornam o armazenamento e transporte do biodiesel mais seguro no entanto é necessário ter alguns cuidados no que diz respeito a exposição a luz que provoca oxidação e o problema do crescimento de organismos possibilitado pelo teor de água mais elevado.[3]

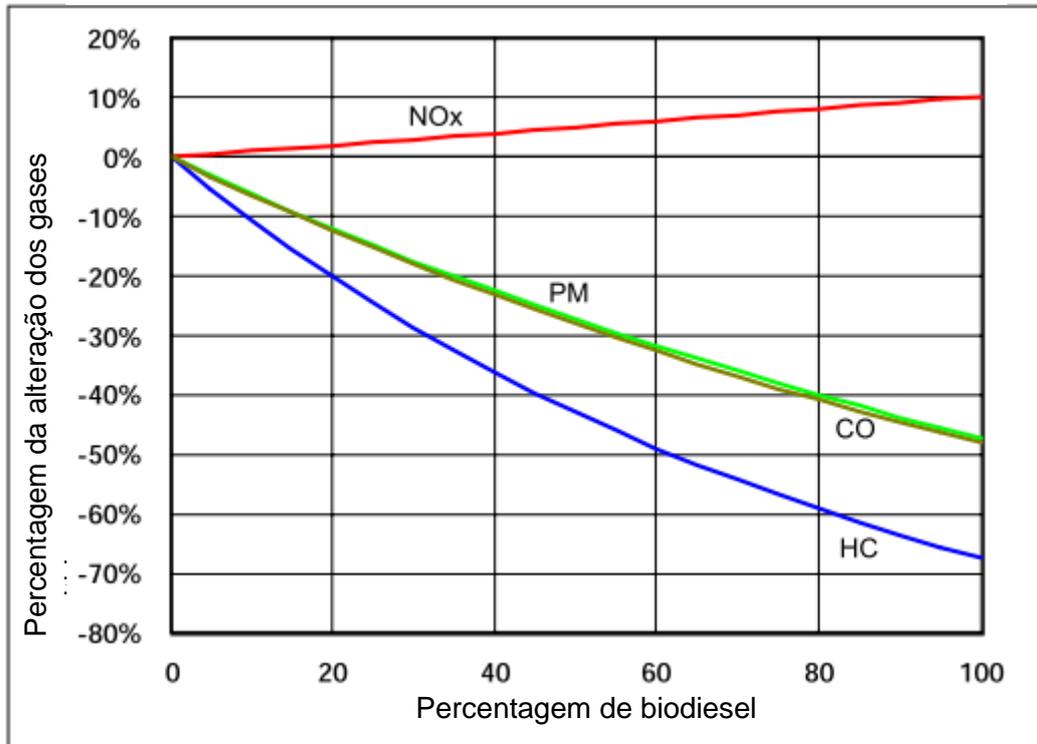


Figura 2 – Percentagem de gases emitidos na combustão do biodiesel num motor de automóvel.[7]

2. Matéria-prima

O biodiesel consiste normalmente em ésteres metílicos de ácidos gordos produzidos por transesterificação de óleos vegetais, gorduras animais e óleos e gorduras residuais. Dentro dos óleos vegetais podemos destacar diversas fontes desta matéria-prima, entre elas: o girassol, a soja, o coco, o amendoim, a mamona, a colza, o pinhão-manso (*jatropha*), a palma, o algodão e o linho. Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo de bovino, os óleos de peixes e a banha de porco. Os óleos e gorduras residuais são provenientes dos

processamentos domésticos, comerciais ou industriais, de frituras e de ETAR's (nata sobrenadante).[1,9-11]

A escolha do tipo de matéria-prima a ser utilizada depende da zona do globo onde é cultivada, pois as condições climáticas e de solo variam. Na Europa oriental o clima e o terreno são mais favoráveis ao cultivo da colza, na Índia da *Jatropha*, no sudeste da Ásia da palma, no Brasil predomina a soja, a palma, o girassol, e a mamona e nos Estados Unidos o girassol e a soja.[1,9-12]

A sustentabilidade de uma matéria-prima não se prende só com os aspectos técnicos e económicos, os aspectos sociais e ambientais têm cada vez mais peso nesta avaliação. A nível social é discutido o facto de muitas das matérias-primas utilizadas serem alimentícias o que pode provocar falta desses alimentos no mercado e também inflaciona os preços dos mesmos colocando-os fora de muitos orçamentos familiares. Por outro lado a procura de uma matéria-prima que provem do cultivo terra, vai provocar um desenvolvimento das explorações, nomeadamente das familiares, onde o impacto pode ser maior, no caso das explorações industriais é necessário um cuidado e fiscalização especial para que não haja exploração das pessoas que nelas trabalham visto geralmente este tipo de trabalho ser desenvolvido por pessoas de baixa escolaridade que não conhecem os seus direitos.[1,7,10]

A nível ambiental a preocupação recai especialmente na devastação de florestas afim de transformar os terrenos em áreas de produção de matéria-prima para o biodiesel o que pode provocar a alteração de muitos ecossistemas.[13]

A composição dos ácidos gordos dos óleos vegetais depende da matéria-prima utilizada, das condições dos solos, e do método de extração dos óleos. A composição dos ácidos gordos determina algumas propriedades do combustível tais como a estabilidade oxidativa, o número de cetano e a gravidade específica.[1]

Simulação do processo de purificação de biodiesel

Na Tabela1 podemos ver a composição em ácidos gordos de alguns dos óleos vegetais mencionados.

Tabela 1 – Percentagem de ácidos gordos em diversos óleos vegetais [1].

Óleo vegetal	C16:0(%)	C18:0(%)	C18:1(%)	C18:2(%)	C18:3(%)
Algodão	28.33	0.89	13.27	57.5	0.0
Colza	3.49	0.85	64.4	22.3	8.23
Girassol	6.08	3.26	16.93	73.76	0.0
Linho	5.1	2.5	18.9	18.1	55.1
Mamona	1.1	3.1	4.9	1.3	89.3
Soja	11.75	3.15	23.26	55.53	6.31
Amendoim	11.4	2.4	48.3	32.0	0.9

Consoante o tipo e origem de matéria-prima o método de produção varia. No caso dos óleos e gorduras de animais é feita uma extracção com água e vapor, no caso dos óleos residuais apenas é necessário criar pontos de acumulação e recolha. No caso dos óleos e gorduras vegetais existem dois métodos que se podem utilizar individualmente ou em conjunto, temos por um lado a extracção mecânica e por outro a extracção com solventes. A escolha entre o tipo de extracção, no caso dos óleos e gorduras vegetais, baseia-se em 2 factores: capacidade produtiva e teor de óleo encontrado na biomassa. A Tabela 2 apresenta as condições e matérias-primas mais comuns para cada método.

Tabela 2 – Formas de extracção do óleo de algumas matérias-primas[9]

Forma de extracção do óleo	Situação recomendada	Teor de óleo	Matérias-primas típicas
Mecânica	Pequenas e médias capacidades, normalmente abaixo de 200 toneladas de grãos por dia.	Alto (> 35% em peso)	Mamona, amendoim, babaçu
Solvente	Grandes capacidades, normalmente acima de 300 toneladas de grãos por dia.	Baixo (< 25% em peso)	Soja
Mista	Médias e grandes capacidades, normalmente acima de 200 toneladas de grãos por dia.	Médio (entre 25% e 35% em peso)	Mamona, amendoim, babaçu, girassol, algodão

3. Produção de Biodiesel por Transesterificação

A transesterificação é um processo químico que transforma os triglicerídeos grandes e ramificados dos óleos vegetais e gorduras em pequenas moléculas de cadeia linear. A transesterificação alcalina é o processo de produção de biodiesel mais desenvolvido e usado industrialmente. Catalisadores alcalinos tais como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) são utilizados para melhorar a taxa de reacção e aumentar o rendimento do processo. Dado que a reacção de transesterificação é reversível é necessário assegurar um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio da reacção para o lado dos produtos.[1]

Os álcoois simples como o metanol, o etanol, o propanol e o butanol podem ser utilizados no processo de transesterificação, sendo que o etanol e o metanol são os mais utilizados actualmente apresentando vantagens

Simulação do processo de purificação de biodiesel

diferentes, na Tabela 3 estão listadas as vantagens e desvantagens de cada um destes dois álcoois.

Tabela 3 – Vantagens e desvantagens da utilização do Metanol e do Etanol.[10]

Metanol	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">• O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro• O preço do metanol é quase a metade do preço do etanol• É mais reactivo• Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais) o tempo de reacção utilizando o metanol é menos de metade do tempo quando se emprega o etanol• Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de electricidade é menos da metade• Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade	<ul style="list-style-type: none">• Apesar de poder ser produzido a partir de biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil;• É bastante tóxico;• Maior risco de incêndios (mais volátil). Chama invisível
Etanol	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">• Produção já consolidada• Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao biodiesel metílico• Se for feito a partir da biomassa produz um combustível 100% renovável• Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural• Não é tóxico como o metanol• Menor risco de incêndios	<ul style="list-style-type: none">• Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação;• Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos.• Os equipamentos do processo com rota metílica são cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade• Depende do preço da matéria-prima, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico

O primeiro passo da reacção consiste em transformar os triglicerídeos em diglicerídeos, em seguida converter os diglicerídeos em monoglicerídeos e finalmente os monoglicerídeos em glicerol, rendendo assim uma molécula de

éster de metilo por cada glicérideo em cada passo e sendo o glicerol um dos subprodutos da transesterificação. A Figura 3 mostra a reacção de transesterificação dos triglicérideos a ésteres.

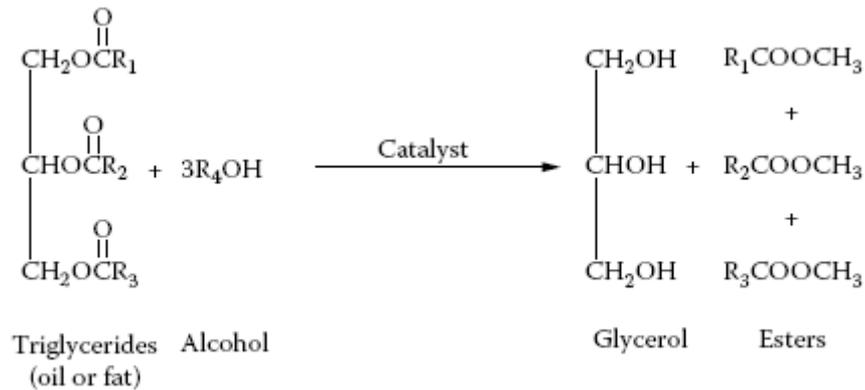


Figura 3 – Reacção de transesterificação dos triglicérideos a ésteres.

Normalmente esta reacção dura 30 a 45 minutos e após o seu término os produtos são mantidos em repouso para que formem duas fases. Uma fase formada pelos ésteres e outra fase que contém glicerol, o álcool que não reage está distribuído pelas duas fases.[1] Depois de separadas as fases, elas sofrem os processos de purificação para que sejam retirados os restos de catalisadores, ácidos gordos livres, sabões e álcool que possam conter (Figura 4).

O glicerol é um produto secundário com aplicações que se estendem desde o mercado alimentar até aos polímeros. Este subproduto é muito importante a nível financeiro para a indústria do biodiesel, e o seu valor comercial aumenta com a sua pureza.

Para o bom funcionamento de actuais e futuros motores consumidores deste tipo de combustível, o biodiesel está sujeito a normas que determinam as suas características e propriedades. A norma EN-14214 (Tabela 4) é a que vigora actualmente na Europa e que tem que ser respeitada por todo o biodiesel disponível no mercado europeu. [14]

Simulação do processo de purificação de biodiesel

Tabela 4 – Parâmetros das normas Brasileira, Europeia e Americana.[14]

Parâmetro	Unidade	Brasil ANP 07/2008	EU EN 14214	USA ASTM D6751
Aspecto	-----	Límpido e isento de impurezas	-----	-----
Massa específica	Kg/m ³	850-900 a 20°C	860-900 a 15°C	-----
Viscosidade cinética a 40°C	mm ² /s	3.0-6.0	3.5-5.0	1.9-6.0
Água e sedimentos, máx.*	% volume	-----	-----	0.05
Ponto de fulgor, min.*	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. Recuperados, máx.*	°C	-----	-----	360
Resíduo de carbono, máx*	% massa	Em 100% da amostra 0.050	10% residual da destilação 0.3	Em 100% da amostra 0.05
Cinzas sulfuradas, máx.*	% massa	0.020	0.020	-----
Enxofre total, máx.*	mg/Kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.*	-----	1	1	3
Número de cetanos*	-----	Anotar	51 (min.)	47 (min.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.*	°C	19	Por região	-----
Ponto de fluidez (PP)	°C	-----	Por região	-----
Ponto de nuvem (CP)	°C	-----	-----	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/Kg	5	5	-----
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/Kg	5	5	-----
Fósforo, máx.	mg/Kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	mg/Kg	24	24	-----
Teor de éster, min.	% massa	96.5	96.5	-----
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0.50	0.50	0.50
Glicerina livre, máx.	% massa	0.02	0.02	0.02
Glicerina total, máx.	% massa	0.25	0.25	0.24
Monoglicerídeos	% massa	Registrar	0.8 máx.	-----
Diglicerídeos	% massa	Registrar	0.2máx	-----
Triglicerídeos	% massa	Registrar	0.2 máx	-----
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0.20	0.20	-----
Índice de iodo	g I ₂ /100g	Registrar	120 máx.	-----
Estabilidade à oxidação a 110°C, min.	h	6	6	-----
Água, máx.	mg/Kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	-----	12 máx.	-----
ésteres de metilo com mais que 4 insaturações	% massa	-----	1 máx.	-----
* Parâmetros típicos da normalização do diesel mineral				

Outra razão que leva a que se purifique os produtos desejados é o facto de algumas dessas “impurezas” serem reagentes que estão presentes em excesso como é o caso do álcool que pode ser reutilizado, e assim diminuindo o custo de produção do biodiesel.

4. Purificação

O processo de purificação e produção de biodiesel está esboçado na Figura 4 e pode ser descrito da seguinte forma: o glicerol formado separa-se da fase oleosa e à saída do reactor co-existem duas fases líquidas, uma delas rica em glicerol e a outra em ésteres metílicos de ácidos gordos Figura 4(1). Sendo o equilíbrio éster-álcool-glicerol (ELL) o de maior relevância.

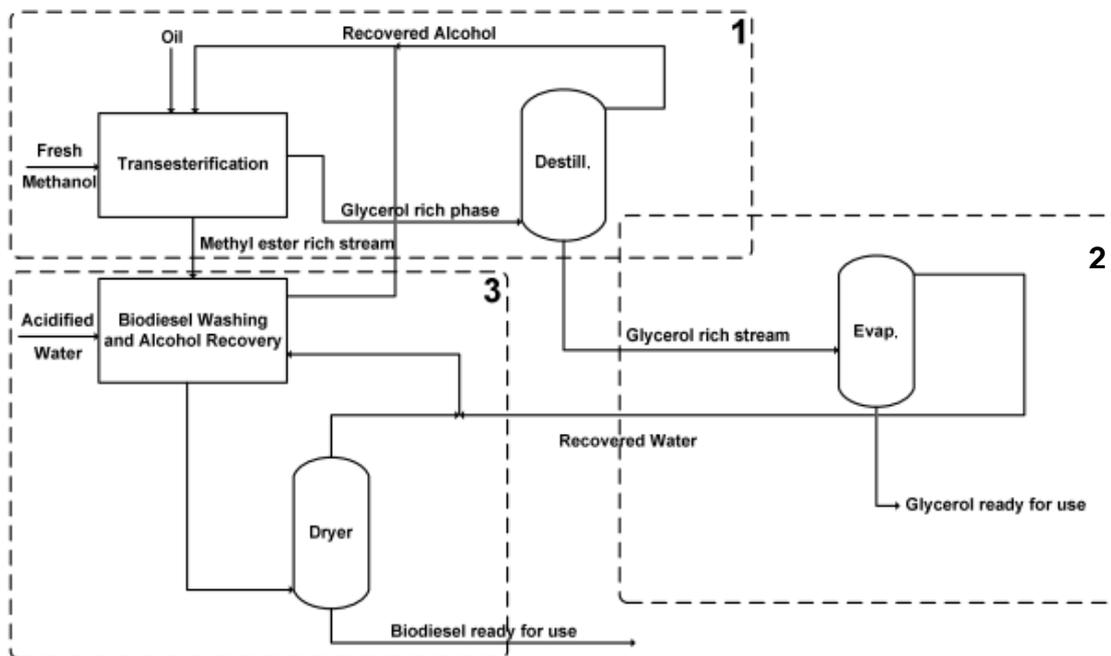


Figura 4 – Diagrama simplificado da produção de biodiesel.[15]

4.1 Separação e purificação do glicerol

Após o reactor a fase rica em glicerol é enviada para a secção de recuperação do álcool, onde é recuperado por destilação e reciclado, voltando para o reactor Figura 4 (1). A corrente rica em glicerol proveniente da coluna de destilação é então vaporizada para diminuir os teores de água e assim atender as especificações para venda no mercado de glicerol Figura 4(2). Nesta secção os equilíbrios mais relevantes são os dos sistemas glicerol-água (ELV) e glicerol-álcool (ELV).[15]

4.2 Separação e purificação do biodiesel

A corrente rica em ésteres metílicos depois de sair do reactor é lavada com água acidificada para neutralizar o catalisador e para converter os sabões em ácidos gordos livres. A corrente de refinado, proveniente da lavagem, é composta de biodiesel saturado em água, enquanto o extracto é uma solução aquosa de pH baixo contendo os compostos polares. O produto da lavagem dos ésteres metílicos é finalmente seco para reduzir o teor de água para um valor aceitável pelas normas necessárias impostas à comercialização do biodiesel Figura 4(3). O álcool em excesso que á saída do reactor se encontra na fase rica em ésteres é retirado por vaporização *flash* ou por destilação, sendo a destilação o método mais utilizado, e o álcool recuperado é reutilizado no processo de transesterificação.[15]

Os equilíbrios de maior interesse nesta etapa são: éster-álcool (ELV), água-ácidos (ELL), éster-água (ELL) e éster-álcool-água (ELL)

5. Modelos

O uso de modelos termodinâmicos fiáveis é essencial para uma descrição correcta dos equilíbrios de fases que permita um adequado dimensionamento e optimização das unidades processuais. Para descrever os equilíbrios dos vários sistemas relevantes para os processos de separação e purificação de biodiesel existem vários modelos disponíveis na literatura e implementados em simuladores de processos. Modelos de energia livre como o NRTL, o UNIQUAC e o UNIFAC são os mais conhecidos. Estes modelos têm a vantagem de ser capazes de lidar, de forma muito flexível, com sistemas apolares, polares e associativos, mas os modelos NRTL e o UNIQUAC têm desvantagens tais como não ter capacidade de previsão para novos sistemas e a sua aplicação ser restrita a baixas pressões. Além disto estes modelos não conseguem lidar com gases permanentes nem com compostos quase críticos e supercríticos e necessitam de grandes quantidades de dados para a regressão dos parâmetros do modelo.[16]

5.1 Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC original proposto pela primeira vez em 1975 foi desenvolvido principalmente para a previsão do equilíbrio líquido-vapor (ELV) e dos pontos de azeotropia. As versões modificadas do UNIFAC prevêem também, de forma fiável, a entalpia em excesso, os equilíbrios líquido-líquido (ELL) e sólido-líquido e os coeficientes de actividade a diluição infinita.[17,18]

A precisão e a gama de aplicabilidade do modelo dependem muito da qualidade dos parâmetros de interacção disponíveis. Utilizando o modelo original os parâmetros de interacção foram reestimados com ajuste a dados de ELL, afim de melhorar a representação desse tipo de equilíbrio de fases (UNIFAC ELL).[19] Em 1987, foram propostos 2 modelos UNIFAC modificados, com várias vantagens sobre o modelo original, baseado na utilização dos

parâmetros de interacção de grupos dependentes da temperatura e modificações no termo combinatorial. Para o desenvolvimento do modelo UNIFAC Lyngby, foi utilizada uma larga base de dados para ajustar a dependência dos parâmetros de interacção de grupo á temperatura, incluindo simultaneamente dados de equilíbrio líquido-vapor e entalpia.[18] No modelo UNIFAC Dortmund, além destes, foram considerados dados de equilíbrio líquido-líquido e de coeficientes de actividade a diluição infinita.[20] Assim o modelo UNIFAC viu a sua gama de aplicabilidade alargar-se permitindo uma melhor descrição com a dependência da temperatura.

O modelo UNIFAC original é expresso como uma soma de uma parte combinatorial e uma parte residual: [21]

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (1)$$

A expressão combinatorial é a seguinte:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - 5q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (4)$$

Onde q_i é o parâmetro área do componente puro e r_i o parâmetro volume do componente puro.

A parte residual é dada por:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \tau_k - \ln \tau_k^{(i)}) \quad (5)$$

$$\ln \tau_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (6)$$

onde temos a fracção de área do grupo θ_m e o parâmetro de interacção de grupo ψ_{nm} .

5.2 Equações de estado cúbicas

As equações de estado cúbicas são capazes de descrever o equilíbrio de fases numa ampla gama de pressões, incluindo sistemas quase-críticos e supercríticos. As equações de estado são mais completas do que os modelos de energia livre de Gibbs, pois elas incorporam explicitamente os efeitos da pressão ou densidade, permitindo o cálculo de propriedades numa ampla gama de condições. A equação de estado SRK (Soave-Redlich-Kwong), juntamente com a equação de estado PR (Peng-Robinson), com as regras de mistura quadráticas de van der Waals, são as equações de estado mais populares.[22]

A equação Soave-Redlich-Kwong (SRK) é descrita da seguinte forma:[22]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (7)$$

$$a_i = 0.42747 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T_{R,i}, \omega_i) \quad (8)$$

$$\alpha(T_{R,i}, \omega_i) = [1 + m_i (1 - T_{R,i}^{0.5})]^2 \quad (9)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (10)$$

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2 \quad (11)$$

A equação Peng and Robinson (PR) é descrita por:[22]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (12)$$

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T_{R,i}, \omega_i) \quad (13)$$

$$\alpha(T_{R,i}, \omega_i) = [1 + m_i (1 - T_{R,i}^{0.5})]^2 \quad (14)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (15)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (16)$$

Onde a_i e b_i são parâmetros do composto puro, obtidos a partir de dados do composto puro, T_c , P_c e factor acêntrico, ω .

Ao lidar com misturas os parâmetros de energia e co-volume do termo físico são calculados utilizando as convencionais regras de mistura de van der Waals a um fluido, com um parâmetro ajustável, k_{ij} .

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (17)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (18)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (19)$$

5.3 Regras de mistura EOS- g^E

Apesar da sua enorme popularidade as equações de estado cúbicas têm no entanto dificuldades em descrever o comportamento de sistemas polares e associativos.[22] Para se obter o melhor dos dois mundos o modelo deverá ser aplicável simultaneamente a altas pressões em sistemas polares e em sistemas com ligações por pontes de hidrogénio, o que se consegue através da combinação dos modelos de energia de Gibbs em excesso com equações de estado cúbicas através das regras de mistura EoS- g^E . Os primeiros a propor este conceito foram Huron e Vidal através da igualdade do excesso da energia de Gibbs calculado a partir da EoS e de um modelo g^E . [23] Vários problemas tiveram então que ser superados, sendo o mais relevante o facto de que a derivação ter sido realizada a pressão infinita tornando impossível o uso de modelos g^E baseados em dados de ELV a baixa pressão. Sendo g^E uma função da pressão o seu valor não pode ser o mesmo a baixas e a altas

pressões. Consequentemente, os parâmetros g^E têm de ser correlacionados de forma a este modelo ser aplicado a baixas pressões diminuindo o seu carácter preditivo. Foi também verificado que não consegue extrapolar com segurança em temperatura utilizando parâmetros independentes da temperatura.[24]

De forma a superar esta desvantagem e a evitar o processo iterativo as regras de mistura Huron-Vidal originais foram modificadas equacionando a equação de estado e os modelos g^E na pressão zero. Foram então desenvolvidas, por Dahl e Michelsen, duas das mais bem sucedidas e populares regras de mistura deste tipo, a MHV1 e a MHV2, uma aproximação de primeira e de segunda ordem, respectivamente, possibilitando à EoS utilizar os parâmetros do modelo g^E existentes.[25-27] As regras de mistura MHV1 e MHV2, mesmo não conseguindo satisfazer a condição fronteira do segundo coeficiente de Virial podem proporcionar uma boa descrição dos sistemas não-ideais com interacções fortes. [28-30]

As equações de estado SRK e PR também podem ser utilizadas com as regras de mistura modificadas de Huron-Vidal de primeira e segunda ordem a pressão zero como estado de referência, MHV1 e MHV2 respectivamente. Os parâmetros de mistura neste caso são descritos como:[31, 32]

$$q_1 \left(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad (21)$$

$$\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (22)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (23)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (24)$$

para a forma com EoS SRK, $q_1 = -0,593$ e $q_2 = 0$ para o MHV1 e $q_1 = -0,478$ e $q_2 = -0,0047$ para a MHV2. Para a forma EoS PR, $q_1 = -0,53$ e $q_2 = 0$ para o MHV1 e $q_1 = -0,4347$ e $q_2 = -0,003654$ para o MHV2. g_0^E é a energia livre de Gibbs em excesso à pressão zero.

Com esta abordagem os resultados do UNIFAC podem ser estendidos a temperaturas e pressões elevadas.

O método PSRK (Soave-Redlich-Kwong preditivo) combina a equação de estado SRK com o modelo de contribuição de grupos UNIFAC pela regra de mistura MHV1.[33] As vantagens da EoS, o conceito de composição local e a abordagem da contribuição de grupos são tidos em conta no modelo PSRK. Com uma gama de parâmetros de interação o modelo pode ser aplicado a uma variedade de misturas que pertençam ao mesmo grupo. (ex: não só acetona + água, mas sim a todas as cetonas + água).[34]

Contudo, a PSRK continua a fornecer fracos resultados para densidades de líquidos e tem todos os inconvenientes do modelo UNIFAC.[35]

No modelo PSRK é utilizada uma aproximação de primeira ordem simplificada:[15]

$$\alpha = \frac{1}{A_1} \left(\frac{g_0^E}{RT} + \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \right) + \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i \quad (25)$$

com $A_1 = -0,64663$.

A energia de Gibbs é subsequentemente substituída por um termo calculado a partir de um modelo de coeficiente de actividade. Neste trabalho foi usado o modelo UNIFAC Lyngby modificado para a MHV2 e o modelo UNIFAC original para a PSRK.

Existe uma vasta gama de possibilidades geradas através do acoplamento de diferentes equações de estado e modelos g^E , com diferentes graus de sucesso. No entanto, quando se utilizam equações de estado cúbicas com regras de mistura g^E complexas é frequentemente necessário incluir parâmetros de iteração binária dependentes da temperatura que têm de ser ajustados a dados experimentais, devido à limitada capacidade de previsão destas abordagens.[22]

6. Motivação

Este trabalho tem como objectivo fornecer uma análise comparativa de como os diferentes modelos termodinâmicos, referidos acima, descrevem o equilíbrio de fases de diferentes sistemas binários e ternários com relevância para a produção do biodiesel, em especial nos processos de separação e purificação.

Inicialmente é feita a descrição de resultados experimentais existentes, retirados da literatura, com os diferentes modelos mencionados afim de verificar qual destes tem a capacidade de os descrever mais fielmente. Em seguida são simulados dois equipamentos de purificação, um de purificação do glicerol e outro de purificação dos ésteres.

Simulação do processo de purificação de biodiesel

Toda esta avaliação foi desenvolvida no Aspen Plus V7.1, que é um software que contém os modelos utilizados, a EoS SRK, a EoS PSRK, a SRK-MHV2, a PR MHV2 e os modelos UNIFAC, bem como os valores correspondentes para os parâmetros de interação binários.

Resultados e discussão

1. Equilíbrio Líquido-Vapor

Na produção de biodiesel o equilíbrio líquido-vapor tem lugar nas unidades de purificação de glicerol, recuperação do álcool e na unidade de secagem do biodiesel. No processo clássico de produção de biodiesel, nas unidades flash, de evaporação e destilação, estão presentes misturas contendo glicerol, ésteres de ácidos gordos e álcoois. A correcta descrição dos equilíbrios de fases nestas unidades tem um papel crucial no desenho e optimização da eficiência do processo de purificação e recuperação.

Existem dados experimentais para as temperaturas de ebulição, à pressão atmosférica, para cinco sistemas álcool + glicerol, desde o metanol ao 1-butanol [28], para o sistema água + glicerol [36] e para seis sistemas álcool + éster de ácido gordo, considerando os ésteres desde o laurato de metilo ao oleato de metilo[37].

1.1. Sistemas binários que contêm ésteres de ácidos gordos e metanol/etanol

Começando pelos sistemas que contêm metanol, apresentados nas Figuras 5 a 7 vê-se que os modelos UNIFAC e SRK-MHV2 são capazes de descrever bem este equilíbrio de fase, com um desvio médio inferior a 1%. Desvios um pouco superiores são obtidos com o modelo PR-MHV2 e com o SRK EoS, e ainda maiores, 2.5%, com o PSRK EoS. Os resultados são sumariados na Tabela 5.

Simulação do processo de purificação de biodiesel

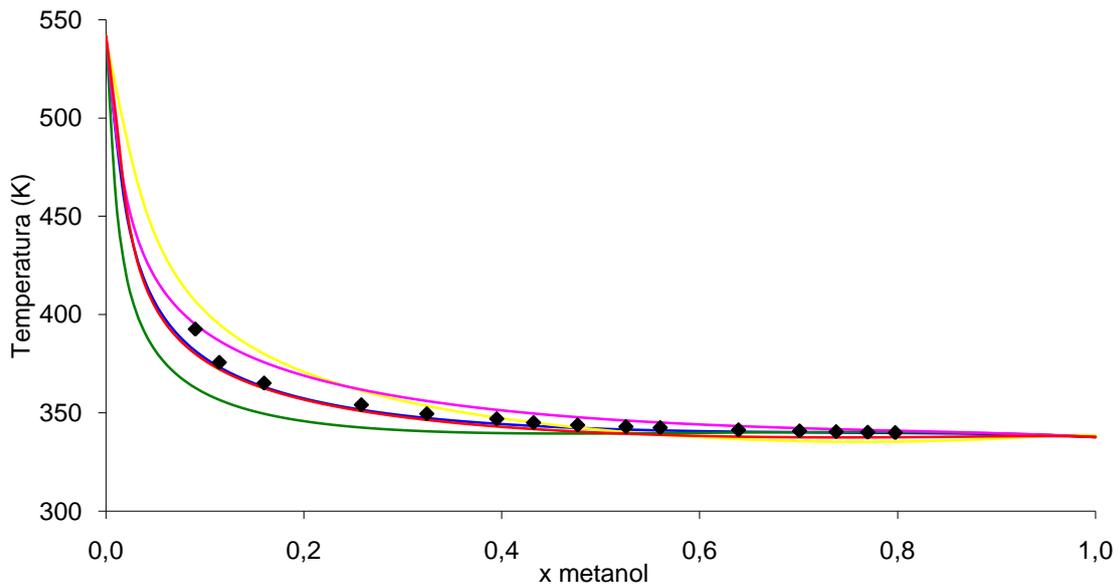


Figura 5 - ELV do sistema laurato de metilo+ metanol a 1 atm. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

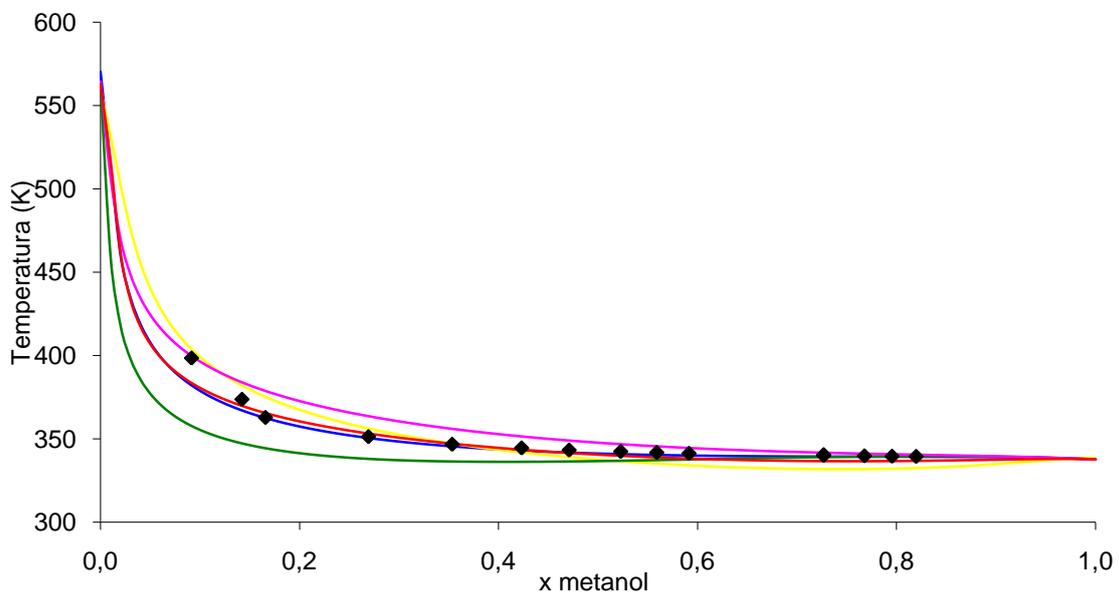


Figura 6 - ELV do sistema miristato de metilo+ metanol a 1 atm. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

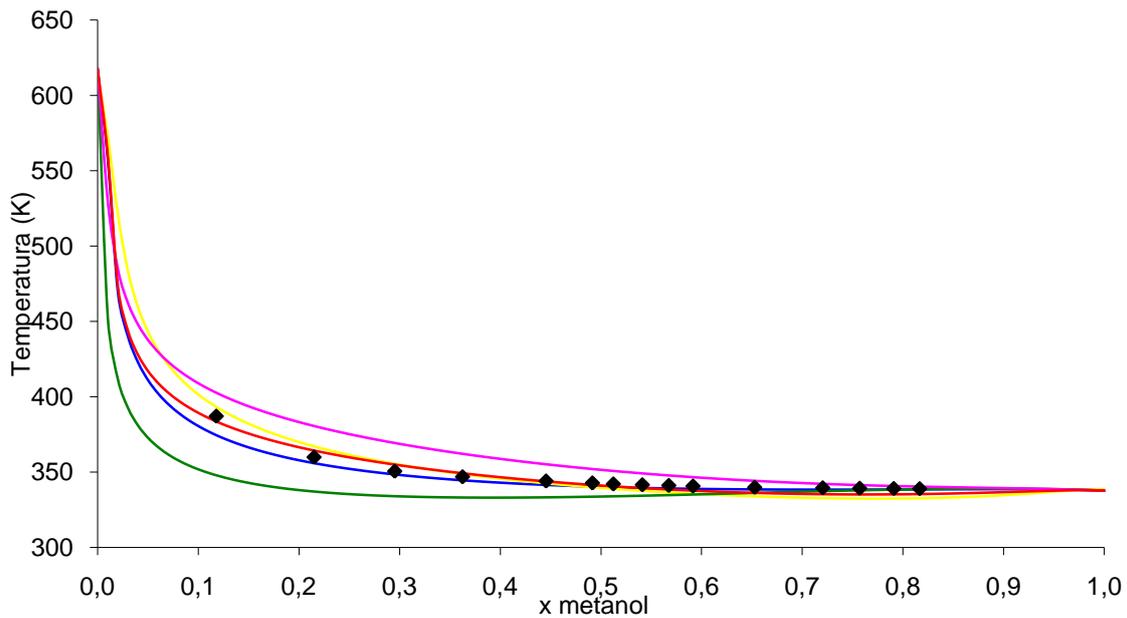


Figura 7 - ELV do sistema oleato de metilo+ metanol a 1 atm. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Para os sistemas etanol + éster de ácidos gordos, apresentados nas Figuras 8 a 10 não é possível estabelecer *à priori* qual dos modelos é melhor, os resultados variando com o sistema. Para o sistema com laurato de metilo os modelos UNIFAC, SRK-MHV2 e PR-MHV2 fornecem resultados igualmente bons. Para o sistema com miristato de metilo o melhor resultado é obtido com o modelo PR-MHV2, enquanto que, para o sistema com o oleato de metilo, é o SRK-MHV2 que consegue melhores resultados. Os desvios médios globais variam entre 0.8% (PR-MHV2) e 1.9% (PSRK) para estes sistemas conforme mostrado na Tabela 5.

Simulação do processo de purificação de biodiesel

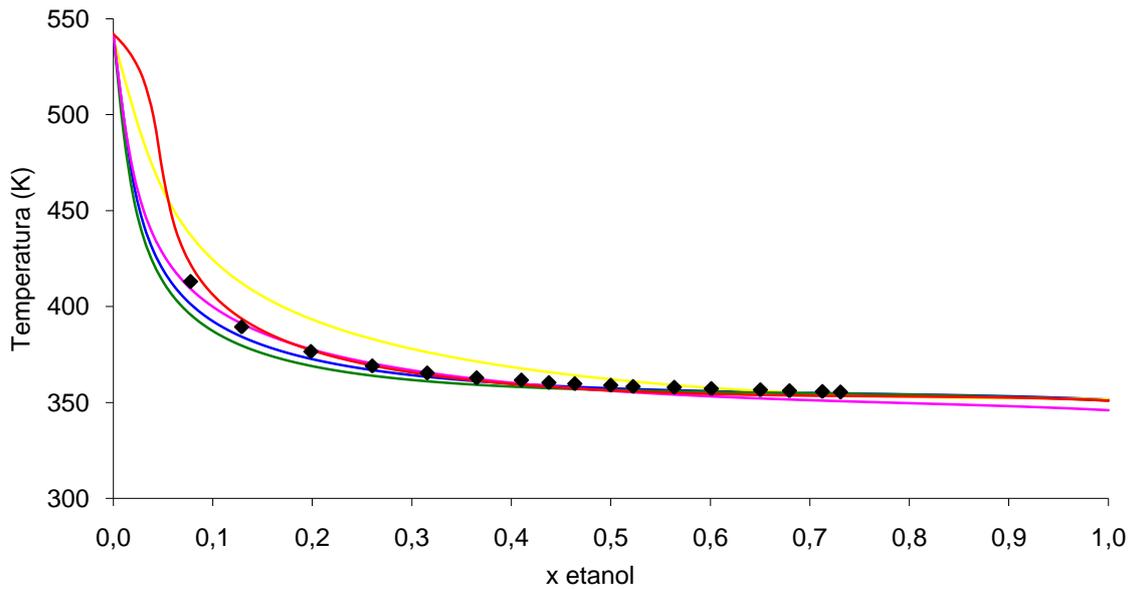


Figura 8 – ELV do sistema laurato de metilo + etanol a 1 atm. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

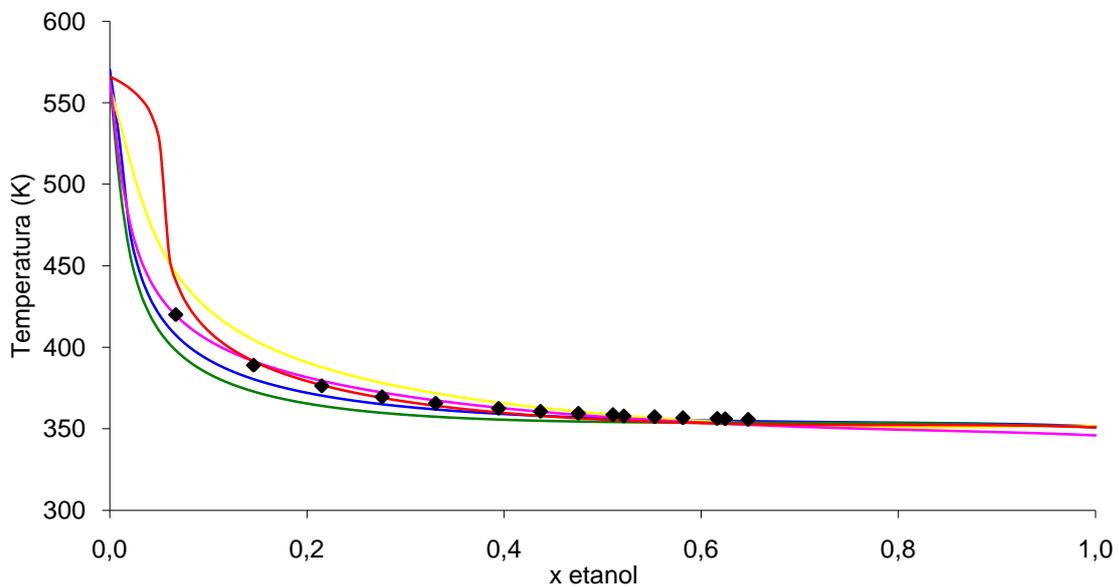


Figura 9 - ELV do sistema miristato de metilo + etanol a 1 atm. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

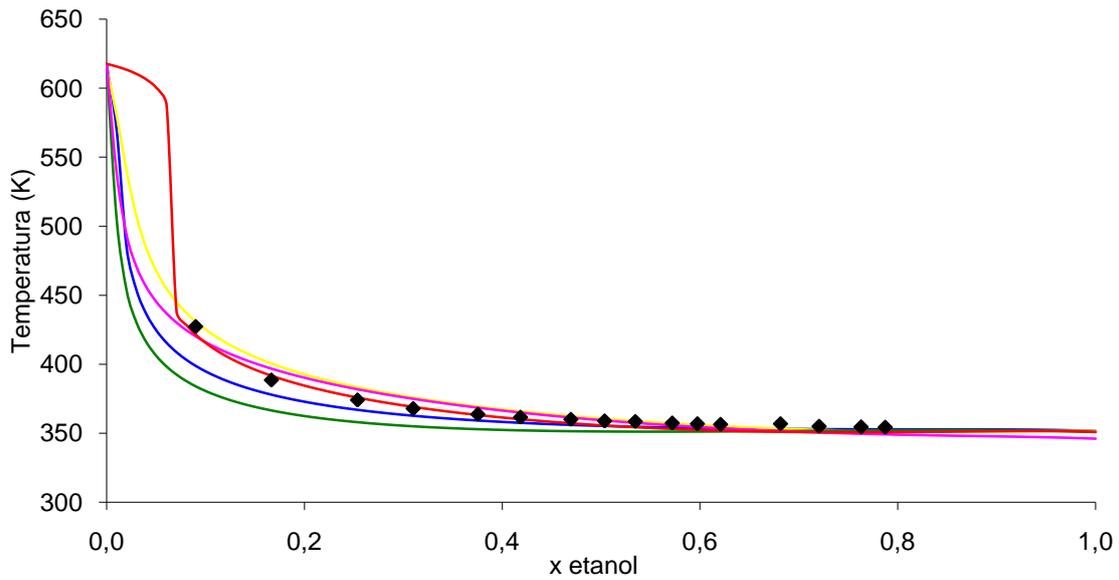


Figura 10 - ELV do sistema oleato de metilo + etanol a 1 atm. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Tabela 5 – Resultados da modelação do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas Éster de ácido gordo + metanol/etanol

		UNIFAC	SRK	PSRK	PR-MHV2	SRK-MHV2
		AAD %				
éster	laurato de metilo + metanol	0,57	1,71	2,02	1,20	1,06
	+ miristato de metilo + metanol	0,69	1,82	2,74	1,55	0,94
	metanol oleato de metilo + metanol	0,74	1,44	2,78	2,48	0,89
AAD % Global		0,67	1,66	2,51	1,74	0,96
éster	laurato de metilo + etanol	0,65	1,94	1,10	0,76	0,72
	+ miristato de metilo + etanol	0,97	1,43	1,90	0,52	1,28
	etanol oleato de metilo + etanol	1,47	1,03	2,74	1,14	0,91
AAD % Global		1,03	1,47	1,91	0,81	0,97

1.2. Sistemas binários que contêm glicerol e álcoois/água

As figuras 11 a 13 são exemplos dos resultados para os sistemas binários contendo glicerol e álcoois. Para a descrição do equilíbrio de fases nestes sistemas o melhor modelo foi, surpreendentemente, a SRK EoS, em particular para a mistura metanol + glicerol. Um desvio médio global de 1.3%, nas temperaturas de ebulição, é obtido por este modelo para os sistemas glicerol + álcool. Este resultado é algo inesperado pois equações de estado cúbicas com regras de mistura clássicas são conhecidas como não aplicáveis a sistemas com compostos polares e menos ainda a um sistema aquoso em que a formação de pontes de hidrogénio é importante. Contudo, o comportamento aproximadamente ideal destes sistemas, em particular do sistema metanol + glicerol [38], pode explicar o sucesso da SRK EoS na descrição destes sistemas. Os outros modelos na generalidade sobrestimam a temperatura de ebulição, sendo a pior descrição obtida pelo modelo SRK-MHV2, com um desvio médio global de 6.99%. Os desvios médios globais, para os restantes modelos, são de 2.87% para o PSRK e aproximadamente 6% para os outros modelos conforme detalhado na Tabela 6.

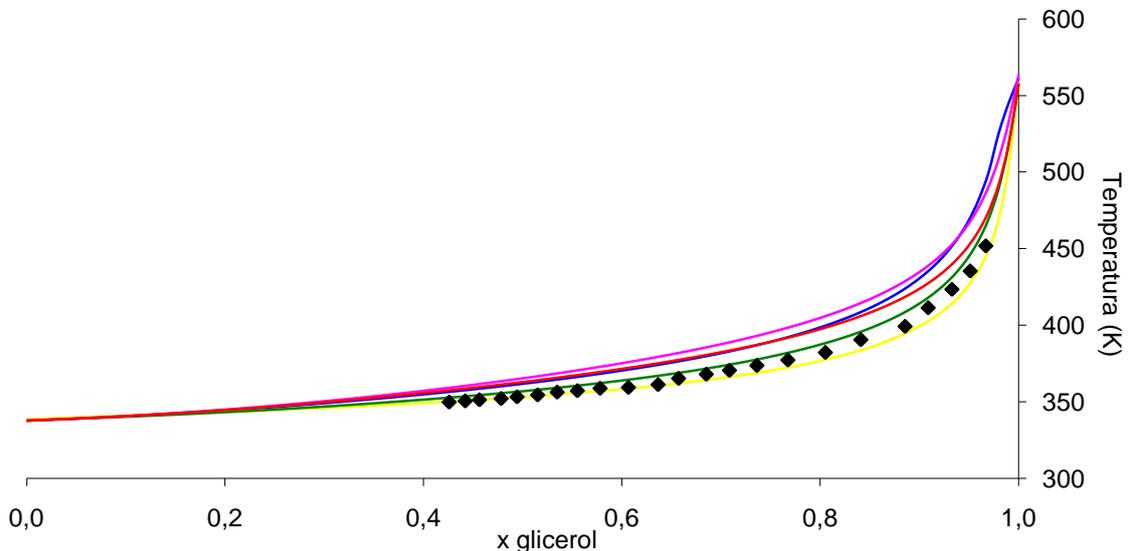


Figura 11 - ELV do sistema glicerol + metanol a 1 atm. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

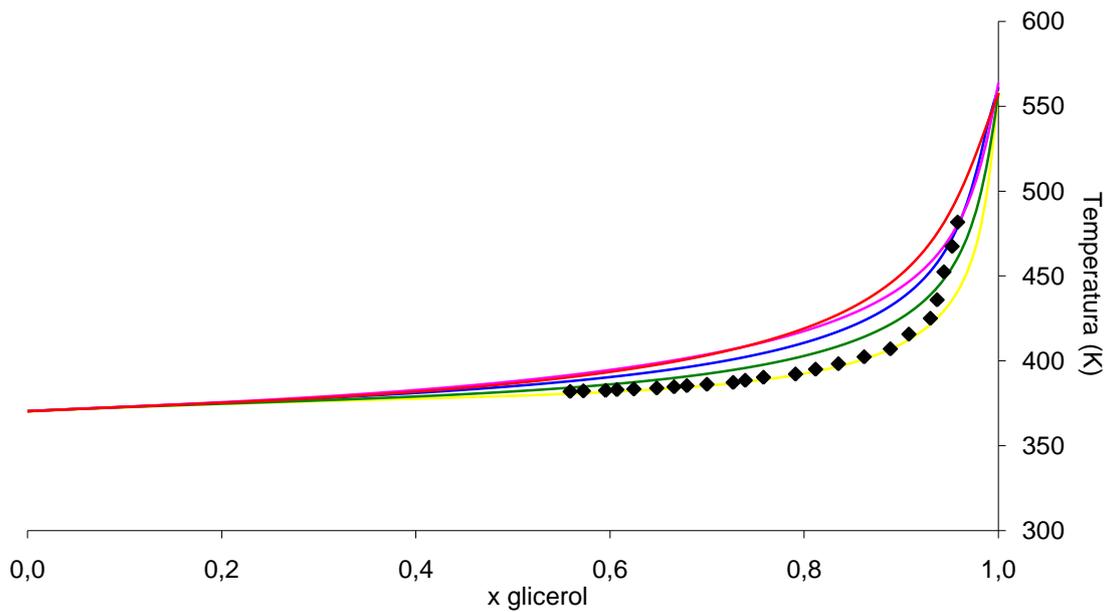


Figura 12 - ELV do sistema glicerol + propanol a 1 atm. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

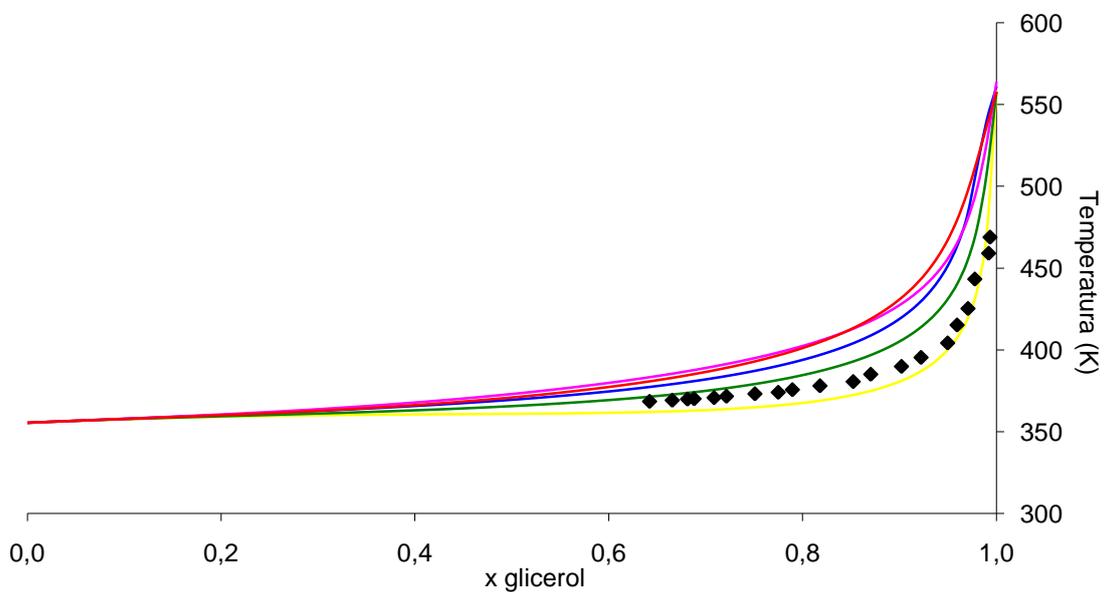


Figura 13 - ELV do sistema glicerol + 2-propanol a 1 atm. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

No sistema glicerol + água, apresentado na Figura 14, é notória a dificuldade que os modelos têm em lidar com este sistema. Os vários tipos de modelos aplicados, equações de estado cúbicas com regras de mistura clássica ou do tipo EoS – g^E e modelos de energia livre de Gibbs subestimam as temperaturas de ebulição da mistura. Nenhum dos modelos considerados consegue descrever correctamente os efeitos das fortes interações associativas entre os vários componentes.

O modelo PR-MHV2 é o que melhor descreve o sistema seguido pelos modelos SRK-MHV2 e UNIFAC, com desvios médios globais próximos dos 2% como apresentado na tabela 6. Estes resultados estão de acordo com o esperado, pois regras de mistura mais complexas permitem que as equações de estado cúbicas tenham melhor desempenho neste tipo de sistemas. Contrariamente aos sistemas alcoólicos o modelo SRK EoS foi para este sistema o pior, com um erro de 3.7%.

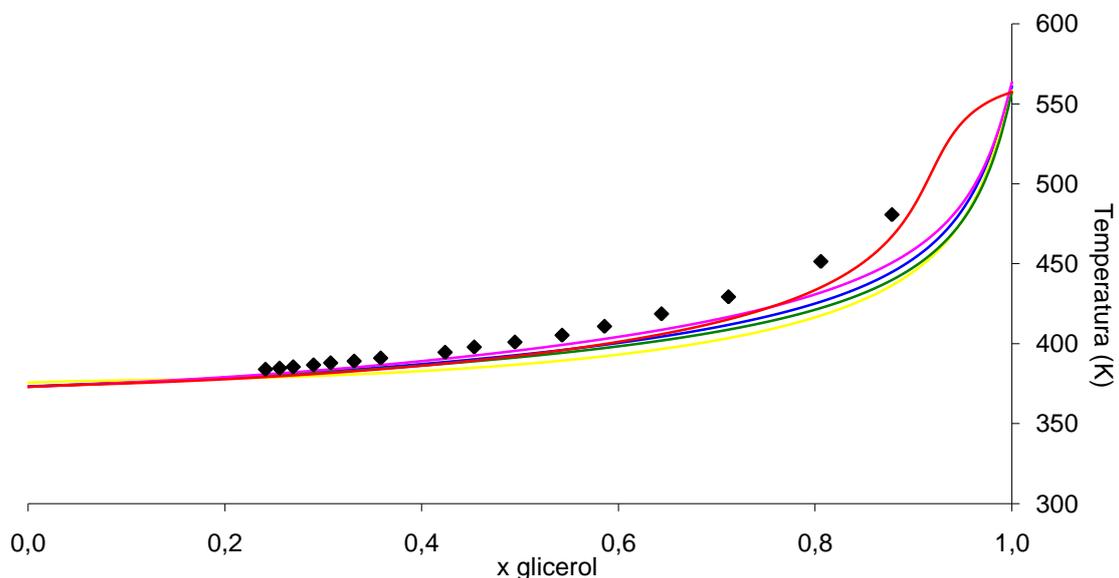


Figura 14 - ELV do sistema glicerol + água a 1 atm. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Tabela 6 – Resultados da modelação do equilíbrio líquido-vapor para os sistemas glicerol + álcool/água

	UNIFAC	SRK	PSRK	PR-MHV2	SRK-MHV2
AAD %					
glicerol + água	2,49	3,67	2,84	1,84	2,12
glicerol + metanol	3,89	0,86	1,33	4,89	3,37
glicerol + etanol	7,33	1,47	4,03	7,60	7,66
glicerol + propanol	3,41	1,24	1,97	4,69	5,51
glicerol + 2-propanol	7,52	2,36	4,02	8,64	9,37
glicerol + 1-butanol	4,83	0,76	2,98	5,91	9,03
AAD % Global	5,40	1,34	2,87	6,35	6,99

2. Equilíbrio líquido-líquido

O equilíbrio líquido-líquido pode ser encontrado em várias unidades do processo de produção e purificação de biodiesel, envolvendo óleos, ácidos gordos e ésteres, água, álcoois e glicerol. Encontra-se no reactor multifásico onde o glicerol formado se separa da fase rica em ésteres de ácidos gordos e passam a co-existir duas fases líquidas, uma rica em glicerol e outra rica em biodiesel. Outro ponto onde ocorre este tipo de equilíbrio é nas unidades de lavagem do biodiesel, onde a corrente rica em ésteres de ácidos gordos formada sai do reactor e é lavada num extractor líquido-líquido em contracorrente com água acidificada para neutralizar o catalisador. A corrente de refinado é composta de biodiesel saturado em água, enquanto o extracto é uma solução aquosa de baixo pH contendo os compostos polares [39, 40].

Visto isto, é necessário descrever correctamente os equilíbrios de fase dos sistemas ácidos gordos/ésteres de ácidos gordos + água e ésteres de

ácidos gordos + álcool + glicerol/água, com o objectivo de se projectar e operar eficientemente estas unidades operacionais.

Estão disponíveis dados experimentais para a solubilidade da água em 11 ésteres puros (butanoato de etilo, butanoato de propilo, hexanoato de metilo, heptanoato de metilo, octanoato de metilo, decanoato de etilo, dodecanoato de metilo, tetradecanoato de metilo, hexadecanoato de metilo, octadecanoato de metilo e oleato de metilo) num intervalo de temperaturas de 288.15 a 313.15K, à pressão atmosférica [4] Há também dados experimentais para a solubilidade da água em seis ácidos carboxílicos (desde o ácido pentanóico ao decanóico) num intervalo de temperaturas de 288.15 a 323.15K [41].

Os dados disponíveis na literatura para os sistemas multicomponente são escassos. Foram encontrados dados para os seguintes: sistemas ternários oleato de metilo + glicerol + metanol a 313K – 373K, miristato de metilo/ laurato de metilo/ estearato de metilo + etanol + glicerol a 303.15K [42-44] e laurato de metilo/ miristato de metilo + etanol + água a 298.15K – 333.15K.[45]

Vai ser demonstrado que, contrariamente ao que acontece com a modelação do ELV, é observada uma grande diferença entre os resultados obtidos para ELL, usando os diferentes modelos.

2.1.Sistemas binários

2.1.1.Descrição da solubilidade da água em ésteres de ácidos gordos

Para todos os sistemas apresentados nas Figuras 15 a 18 a solubilidade da água na fase rica em éster é sobrestimada pelo modelo PR-MHV2 e, especialmente para os sistemas contendo ésteres pequenos, é subestimada pela SRK EoS. O modelo PR-MHV2 descreve mal estes equilíbrios tal como é visto pelo grande desvio médio global previsto descrito na Tabela 7.

Com a variação da cadeia do éster são obtidos diferentes resultados. Para ésteres menores, ou seja, butanoato de etil/propil e hexanoato de metilo, os modelos UNIFAC e SRK-MHV2 são os melhores no cálculo da solubilidade da água, ambos fornecem resultados bastante similares, com desvios médios globais inferiores a 34%. Pelo contrário, para os sistemas água + heptanoato de metilo/ octanoato de metilo a equação de estado PSRK, juntamente com o modelo UNIFAC, têm um melhor desempenho que a SRK-MHV2.

Para os sistemas com ésteres mais pesados, a performance da PSRK EoS é melhor que a de outros modelos e em especial para as misturas contendo o dodecanoato de metilo e o tetradecanoato de metilo, com desvios médios inferiores a 9%. Contudo, para o sistema com octadecanoato de metilo o modelo UNIFAC volta a ter o melhor desempenho.

A dificuldade característica dos modelos SRK-MHV2 e PR-MHV2, com a actual tabela de parâmetros do UNIFAC Lyngby modificado, para descrever sistemas assimétricos [30], é aqui demonstrada através dos desvios que aumentam severamente com o aumento do tamanho da cadeia do éster conforme se pode observar na Tabela 7.

Os bons resultados do modelo UNIFAC original para sistemas de ésteres pequenos são esperados, lembrando a boa capacidade deste modelo para lidar com misturas de compostos polares a temperaturas e pressões moderadas, tais como o equilíbrios de fases dos sistemas de ésteres pequenos e água aqui estudados. Os resultados mostram que os parâmetros do modelo UNIFAC original estimados a partir dos dados de ELV podem ser extrapolados para descrever ELL no intervalo de temperatura considerado.

A SRK EoS subestima a solubilidade da água e mostra-se incapaz de ter em conta a solvatação entre os compostos polares de ésteres pequenos e a água.

Surpreendentemente, as equações de estado PR e SRK, não prevêem resultados semelhantes usando a mesma regra de mistura e o desempenho da PR EoS é consideravelmente pior para sistemas contendo ésteres pequenos.

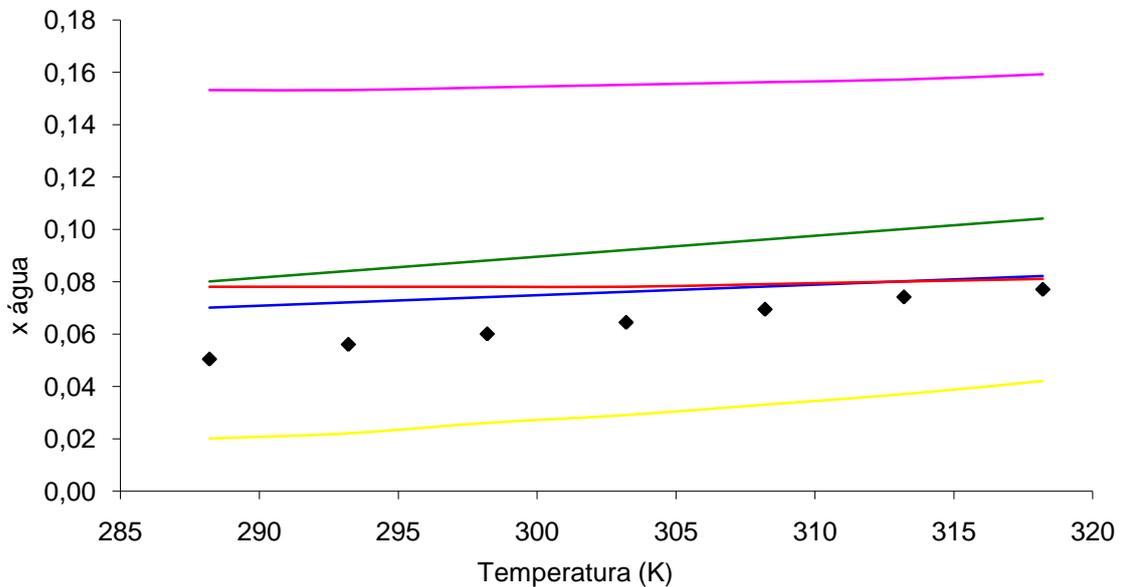


Figura 15 – Solubilidade da água em butanoato de etilo. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

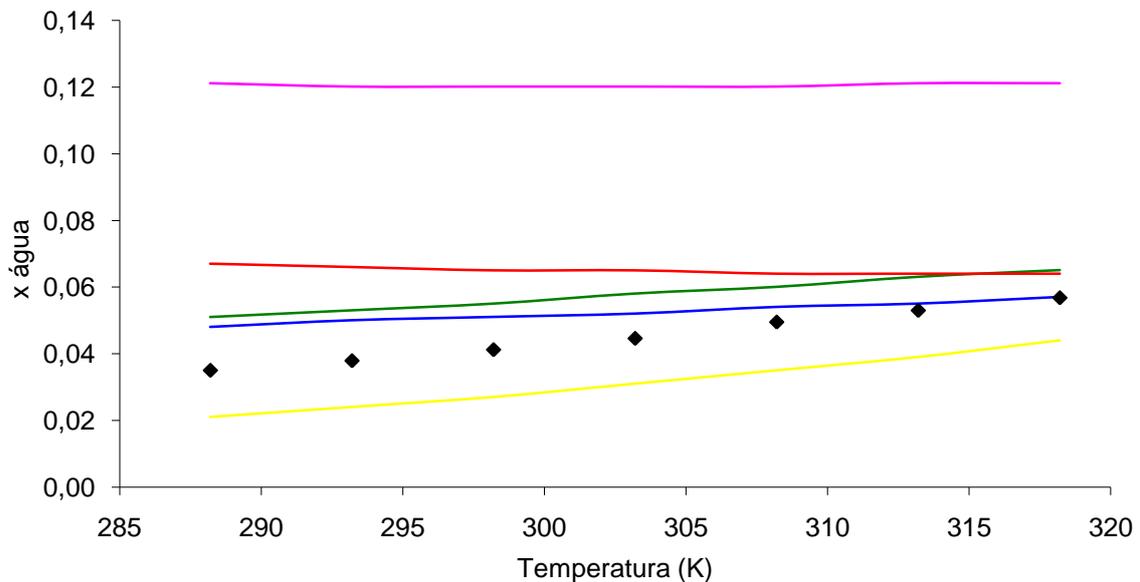


Figura 16 - Solubilidade da água em heptanoato de metilo. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

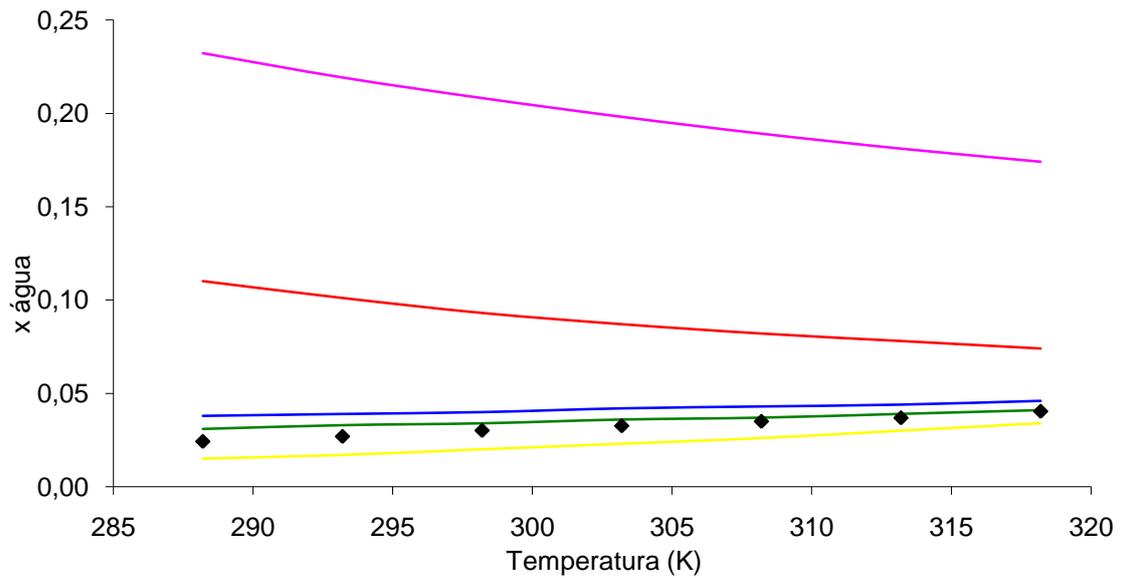


Figura 17 - Solubilidade da água em decanoato de etilo. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

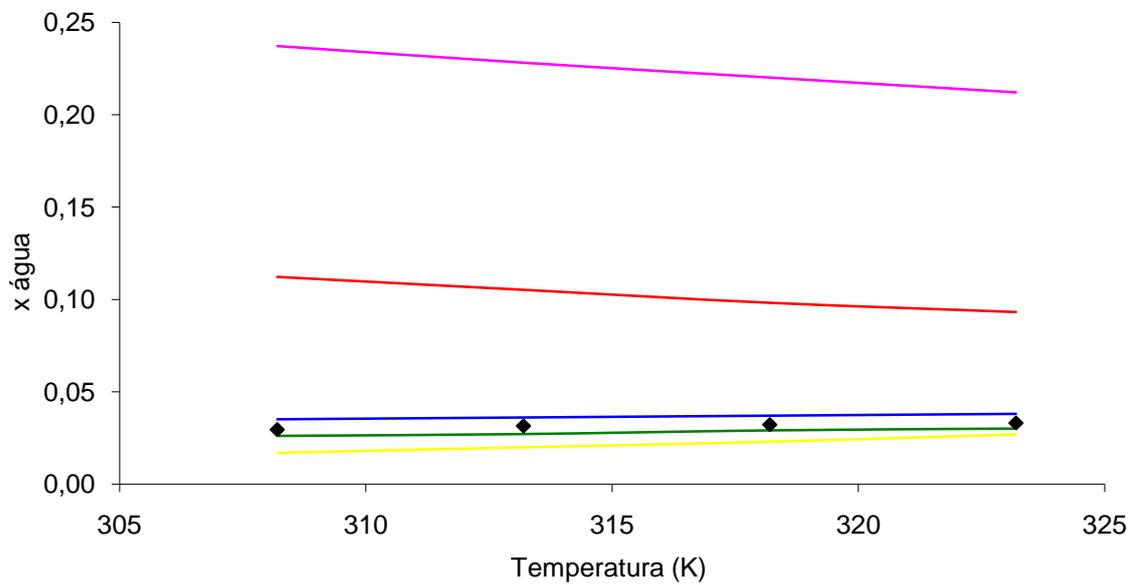


Figura 18 - Solubilidade da água em hexadecanoato de metilo. Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Tabela 7 – Resultados da modelação da solubilidade da água em diversos ésteres de ácidos gordos.

	UNIFAC	SRK	PSRK	PR-MHV2	SRK-MHV2
	AAD %				
butanoato de etilo	19,5	54,3	43,9	145	24,7
butanoato de propilo	22,3	49,0	43,8	160	29,3
hexanoato de metilo	25,1	42,8	44,5	167	34,3
heptanoato de metilo	17,6	31,3	29,2	172	47,6
octanoato de metilo	30,6	29,0	36,1	240	63,5
decanoato de etilo	31,1	28,5	12,2	546	190
dodecanoato de metilo	28,3	19,5	9,1	536	184
tetradecanoato de metilo	28,7	9,7	7,8	673	290
hexadecanoato de metilo	15,8	31,4	11,3	613	224
octadecanoato de metilo	8,3	25,2	22,7	738	322
oleato de metilo	86,9	13,5	23,8	972	766
AAD % Global	28,6	30,4	25,9	451	198

2.1.2. Descrição da solubilidade mútua da água e ácidos gordos

Da figura 19 à 21 estão representados os sistemas com ácidos carboxílicos que têm, geralmente, um comportamento fortemente não ideal sendo, portanto, significativamente mais difíceis de modelar do que sistemas com ésteres. Na verdade, os desvios obtidos para a solubilidade da água em ácidos gordos são maiores do que os desvios obtidos para a mesma propriedade nos sistemas água + ésteres de ácidos gordos.

Os modelos MHV2 e a SRK EoS descrevem mal a solubilidade mútua da água e ácidos gordos. Os modelos PR-MHV2 e a SRK-MHV2 sobrestimam a solubilidade com um desvio médio global até 190% e a SRK EoS, que não é capaz de tomar em consideração as interações associativas, subestima-o.

Simulação do processo de purificação de biodiesel

Os melhores modelos são o PSRK EoS e o UNIFAC, tal como esperado, devido a boa capacidade destes modelos em lidar com sistemas com fortes interações como estas entre a água e os ácidos. A complexidade em descrever estes sistemas altamente polares é demonstrada pelos grandes desvios médios previstos pelos modelos acima referidos, de 54 a 190% conforme apresentado na Tabela 8 .

Os parâmetros de interação de grupo para o equilíbrio líquido-vapor do modelo UNIFAC original podem ser extrapolados para a descrição dos dados de equilíbrio líquido-líquido. Os parâmetros de interação de grupo para os modelos SRK-MHV2 e PR-MHV2 devem ser reajustados para os sistemas água + ácido carboxílico.

Simulação do processo de purificação de biodiesel

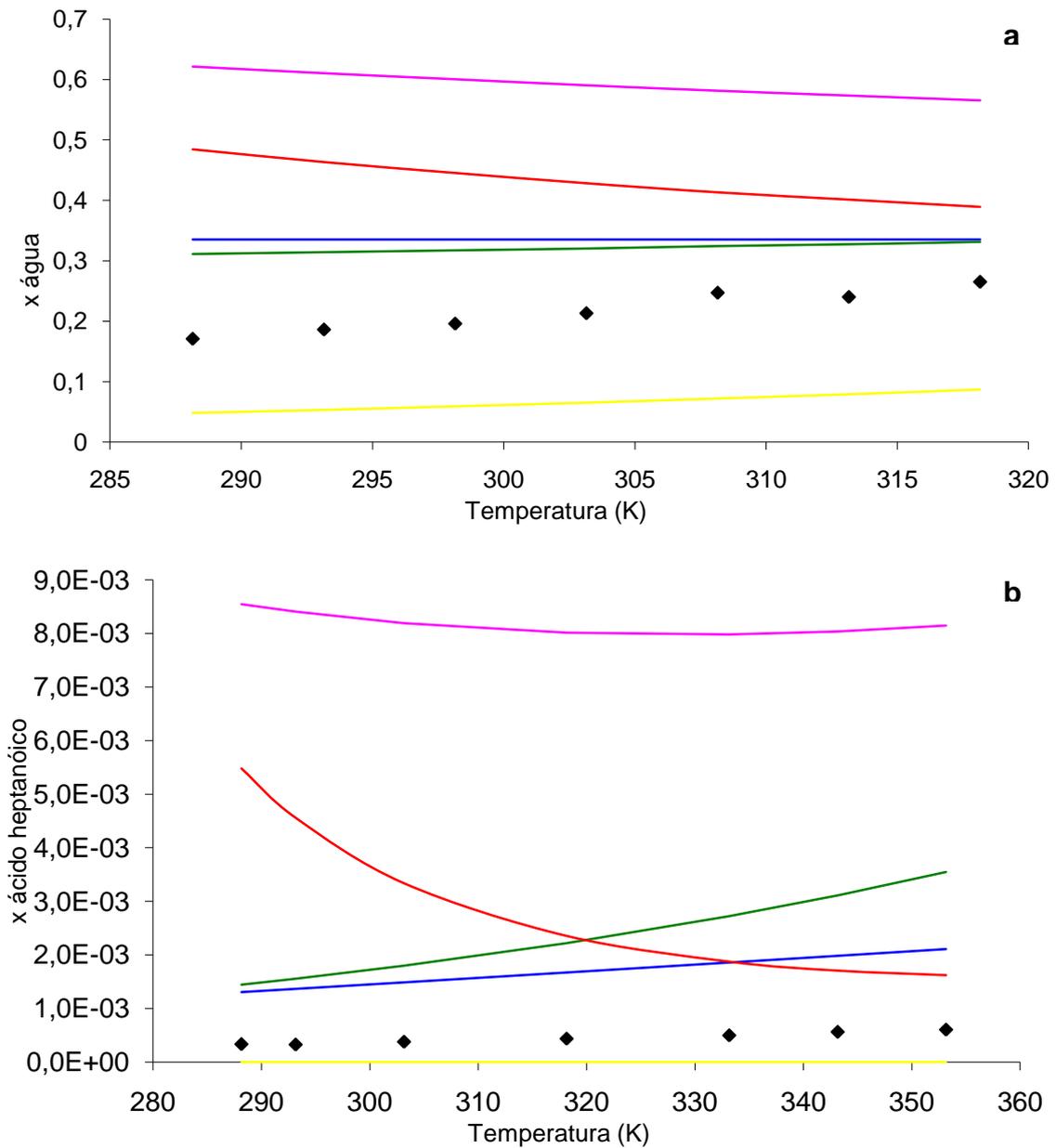


Figura 19 - Solubilidade da água em ácido heptanóico (a) e ácido heptanóico em água (b). Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

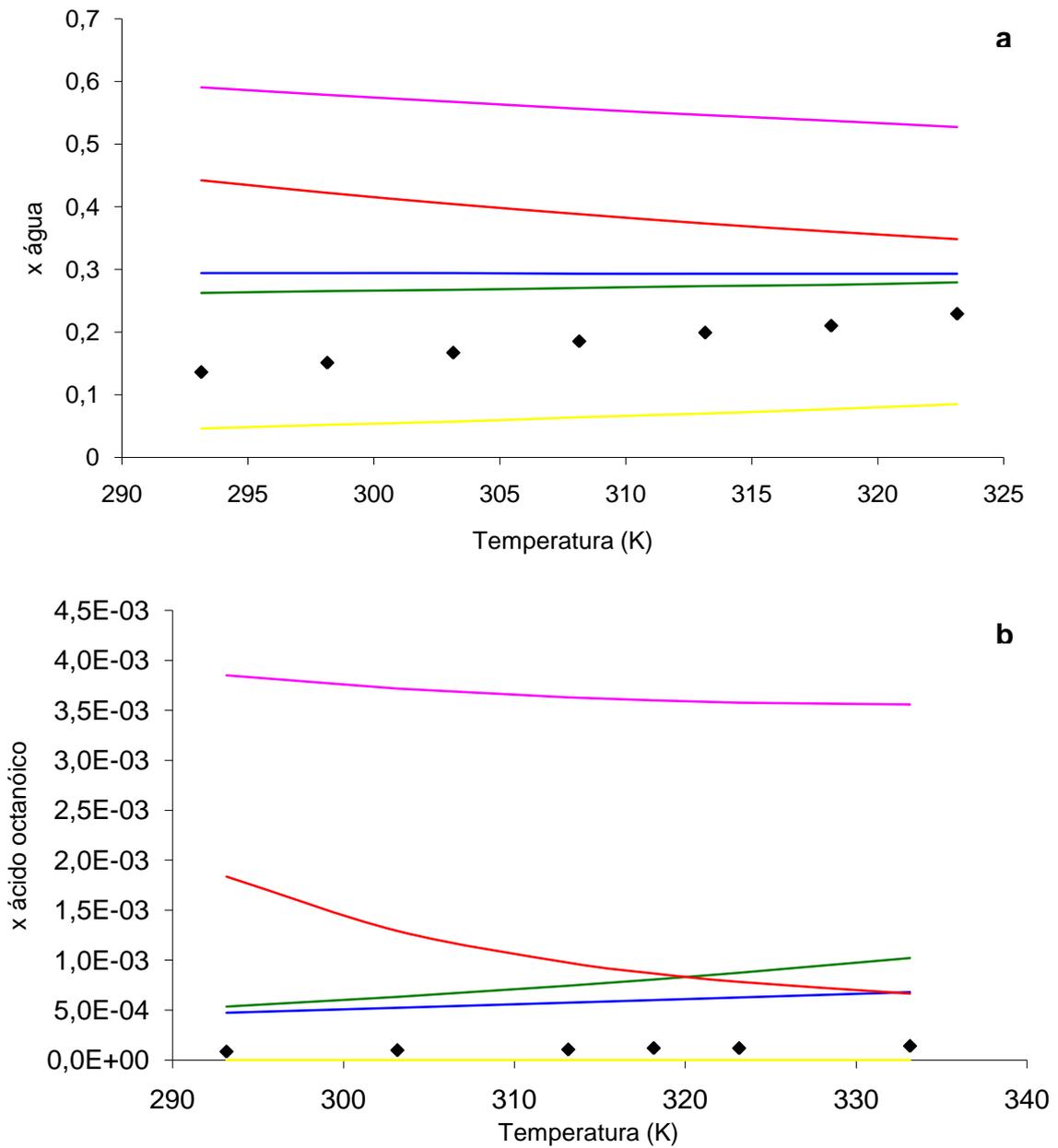


Figura 20 - Solubilidade da água em ácido octanóico (a) e ácido octanóico em água (b). Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

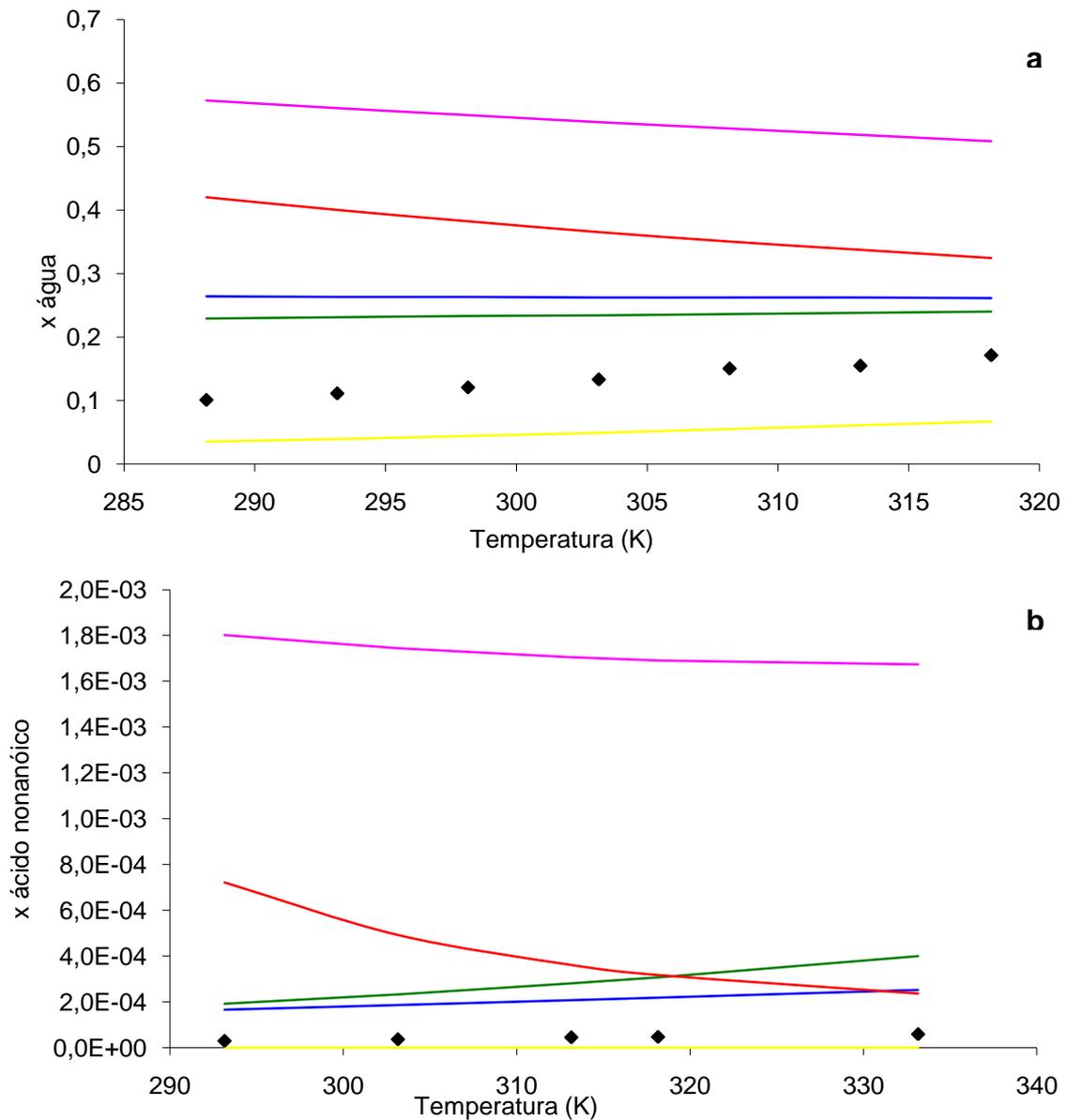


Figura 21 - Solubilidade da água em ácido nonanóico (a) e ácido nonanóico em água (b). Dados experimentais (losangos pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

Tabela 8 – Resultados da modelação da solubilidade da água em diferentes ácidos carboxílicos.

	UNIFAC		SRK		PSRK		PR-MHV2		SRK-MHV2	
	AAD %									
	água na fase rica em ácido	ácido na fase rica em água								
Ácido pentanoico	8.2	73.0	84.7	168	4.6	53.3	49.0	79.5	19.7	56.8
Ácido hexanoico	26.4	120	76.2	150	26.8	78.5	107	83.9	57.1	77.5
Ácido heptanoico	58.1	282	69.7	100	50.8	414	180	1842	106	677
Ácido octanoico	102	422	63.0	100	79.6	584	317	3271	187	939
Ácido nonanoico	65.9	383	64.8	100	52.1	547	217	4107	124	1029
Ácido decanoico	64.6	220	61.6	100	39.0	366	271	3371	150	375
Global AAD %	54.2	250	70.0	120	42.2	340	190	2126	107	526

2.2.Sistemas ternários

2.2.1.Modelação do sistema oleato de metilo + metanol + glicerol

Dentro dos modelos estudados o melhor para descrever este sistema a todas as temperaturas seleccionadas é a SRK-MHV2, com um desvio médio global de 3.5% (Tabela 9), estimado de acordo com a Eq. (26).

$$\Delta x\% = 100 \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^C \left[\left(x_{i,n}^{phase1,exp} - x_{i,n}^{phase1,calc} \right)^2 + \left(x_{i,n}^{phase2,exp} - x_{i,n}^{phase2,calc} \right)^2 \right]}{2NC}} \quad (26)$$

onde N é o número total de linhas de equilíbrio e C é o numero total de componentes.

O modelo UNIFAC e a SRK EoS são também capazes de fornecer resultados concordantes com os experimentais. O modelo PR-MHV2 subestima os valores da solubilidade do álcool na fase rica em éster e as linhas de equilíbrio para PSRK EoS têm um declive muito acentuado.

A figura 22 representa um exemplo dos resultados obtidos para este sistema.

Simulação do processo de purificação de biodiesel

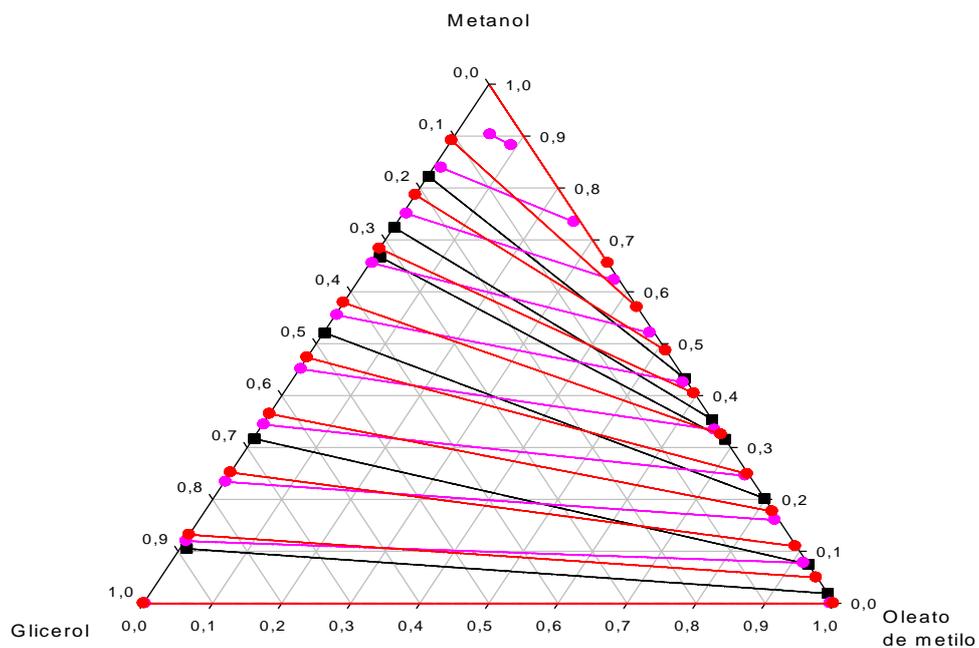
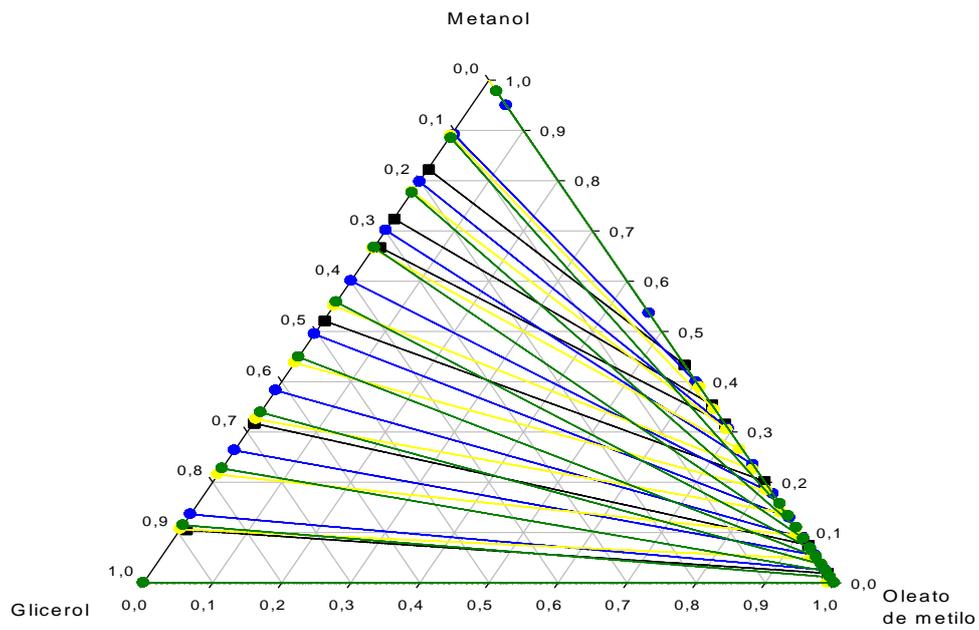


Figura 22 - ELL do sistema oleato de metilo + metanol + glicerol a 313.15K. Dados experimentais (pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Tabela 9 – Resultados da modelação do sistema ternário oleato de metilo + metanol + glicerol.

		$\Delta x \%$				
		UNIFAC	SRK	PSRK	PR-MHV2	SRK-MHV2
oleato de metilo	313.15 K	9.68	5.67	11.55	10.20	3.96
+ metanol						
+ glicerol	333.15 K	5.26	6.35	28.44	7.87	3.04
$\Delta x \%$ Global		7.47	6.01	20.00	9.04	3.50

2.2.2. Modelação dos sistemas laurato/miristato/estearato de metilo + etanol + glicerol

Uma vez que não há dados disponíveis para as linhas de equilíbrio destes sistemas, os desvios não podem ser calculados como no sistema anterior. Contudo, são apresentados resultados gráficos, para estes sistemas, nas figuras 23 a 25.

Ao contrário do que é observado para o sistema oleato de metilo + metanol + glicerol, o melhor modelo para descrever a curva de solubilidade é a PR-MHV2. Os outros modelos prevêem uma zona de imiscibilidade muito grande, em particular a SRK EoS. Em geral, o sistema que contém o laurato de metilo é o que está melhor representado por todos os modelos termodinâmicos.

Simulação do processo de purificação de biodiesel

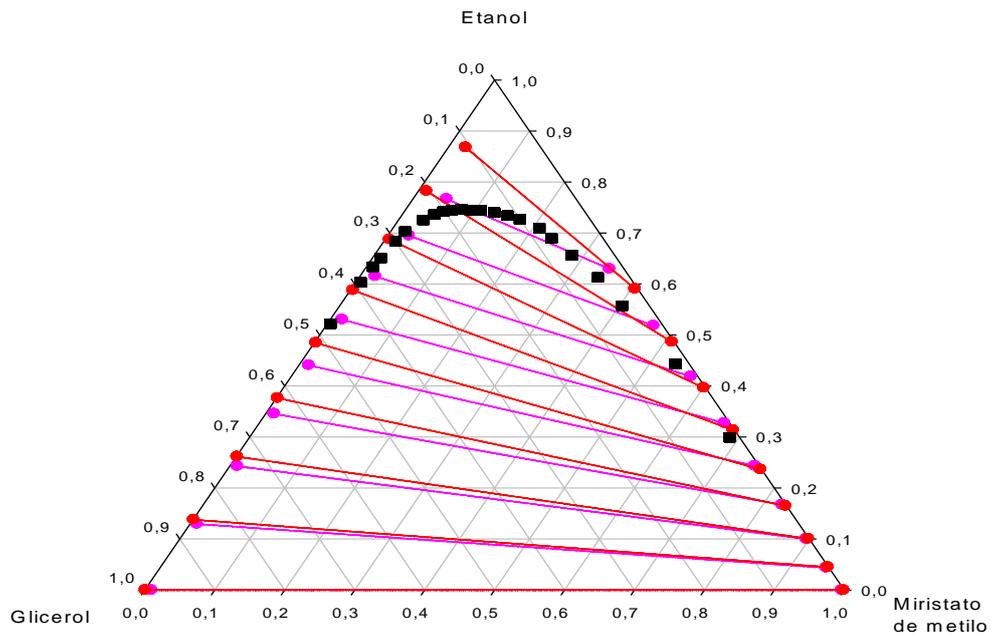
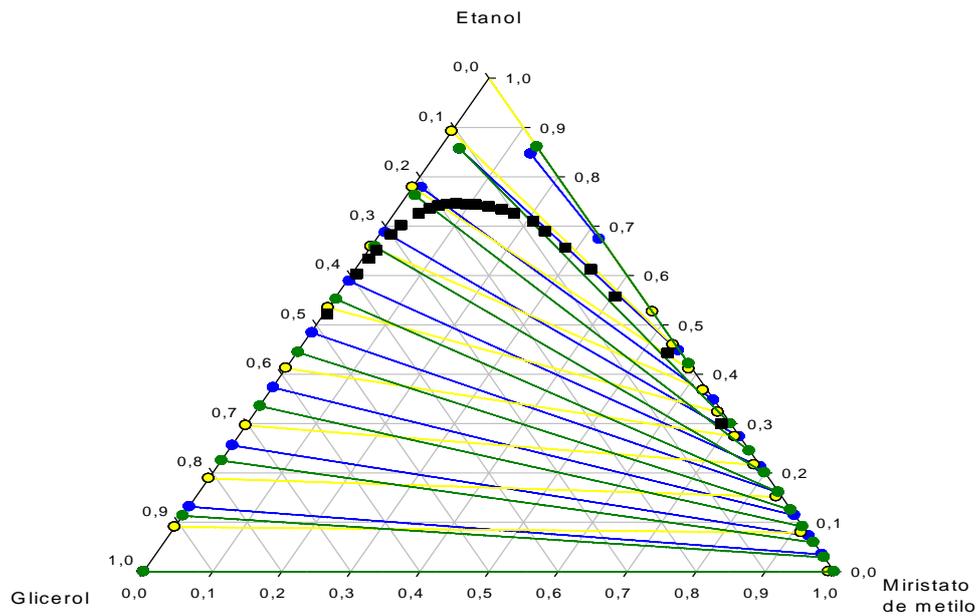


Figura 23 - ELL do sistema miristato de metilo + etanol + glicerol 303,15K. Dados experimentais (pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRKM-HV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

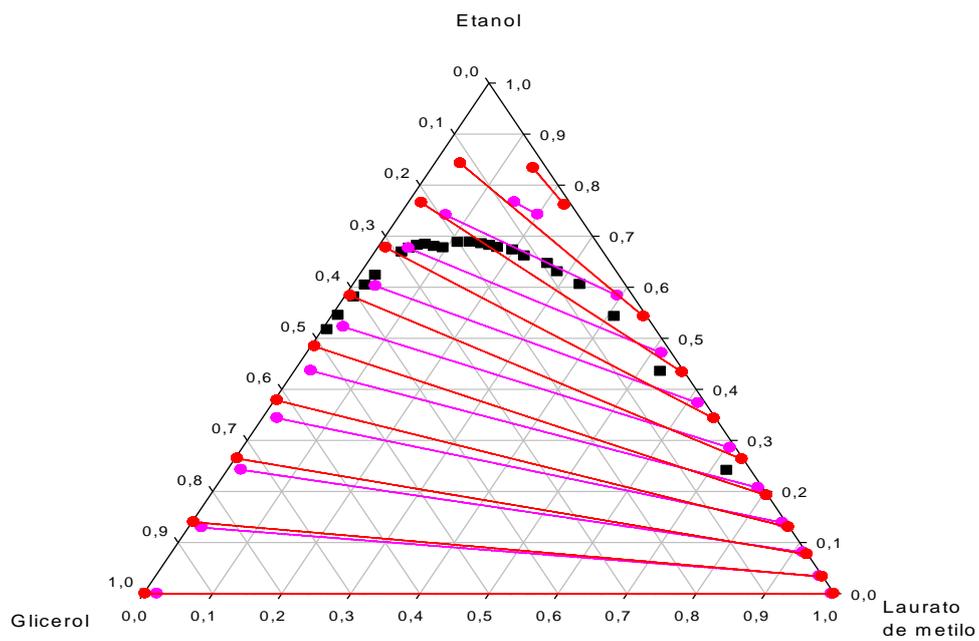
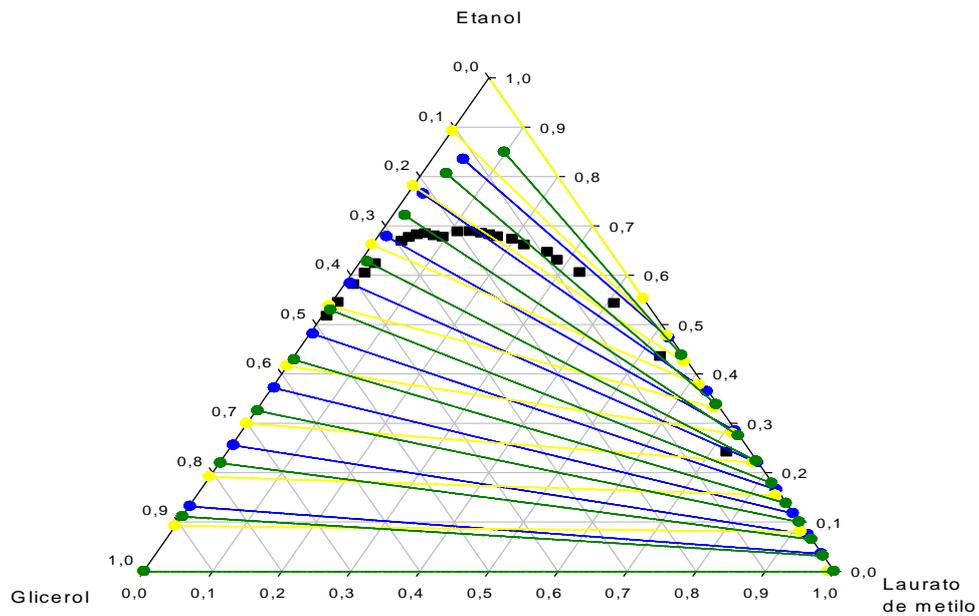


Figura 24 - ELL do sistema laurato de metilo + etanol + glicerol 303,15K. Dados experimentais (pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

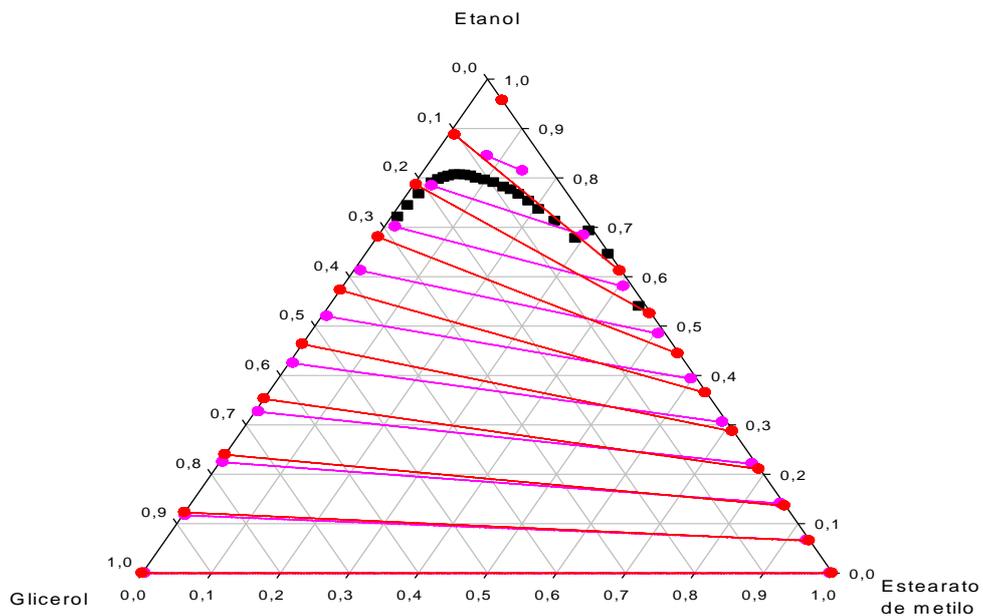
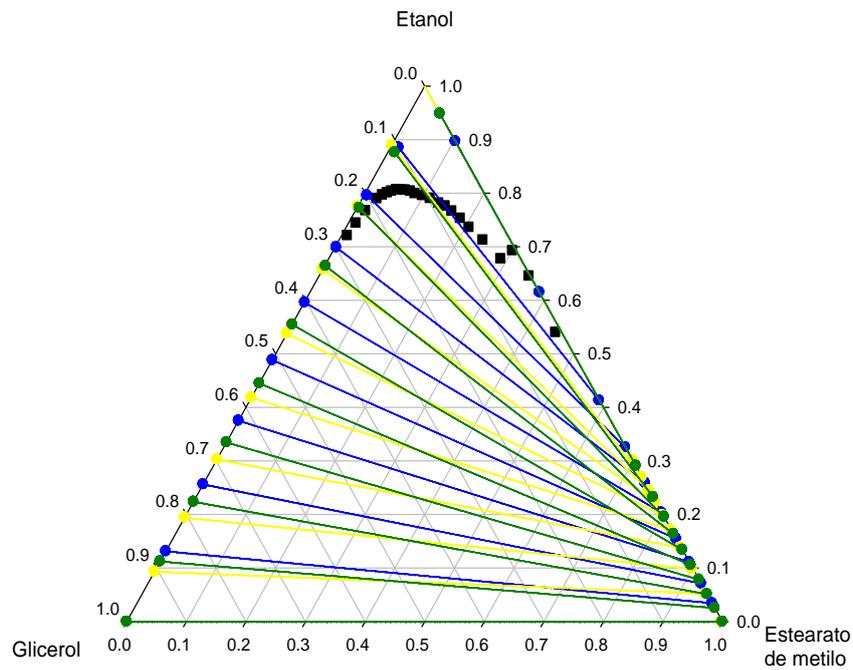
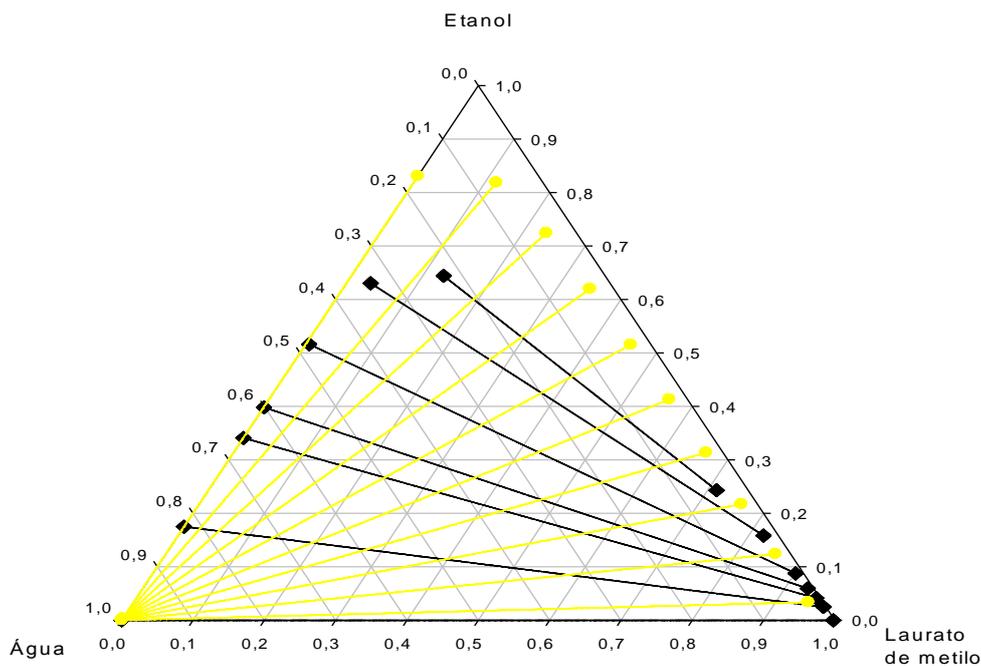


Figura 25 - ELL do sistema estearato de metilo + etanol + glicerol 303,15K. Dados experimentais (pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

2.2.3. Modelação dos sistemas laurato/miristato de metilo + etanol + água

Como podemos ver pela Figura 26 a SRK EoS falha completamente ao descrever estes sistemas em todas as temperaturas consideradas. Os outros modelos, PRSK EoS, SRK-MHV2, PR-MHV2 e UNIFAC, têm um desempenho muito semelhante, fornecendo resultados próximos dos dados experimentais, com desvios médios globais inferiores a 10% (eq.25). No entanto, a PSRK EoS é, destes modelos, a que apresenta piores resultados como se pode ver na Tabela 10 e Tabela 11.



Simulação do processo de purificação de biodiesel

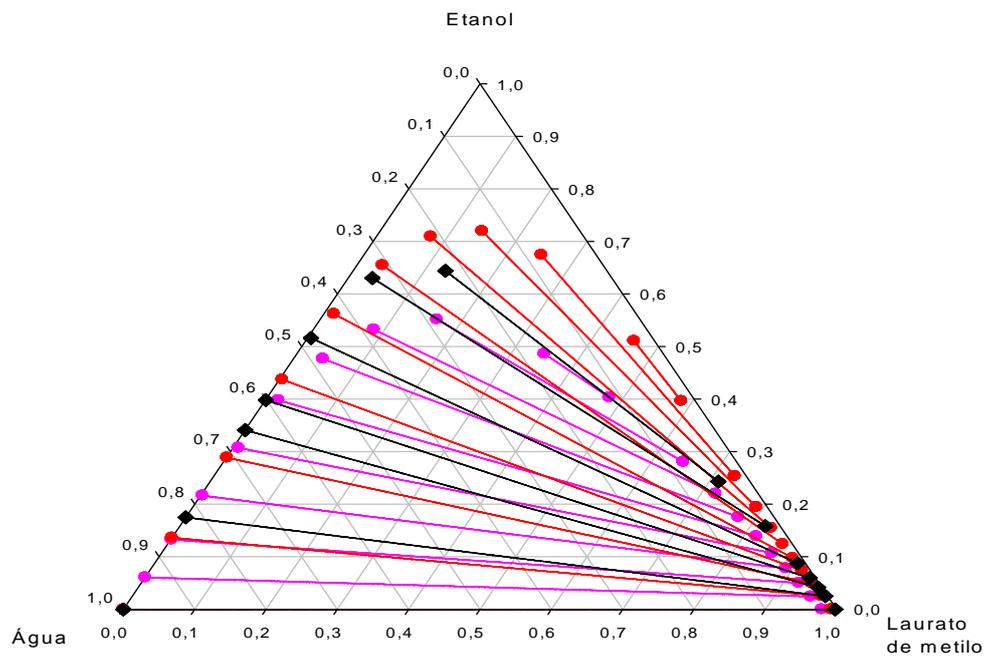
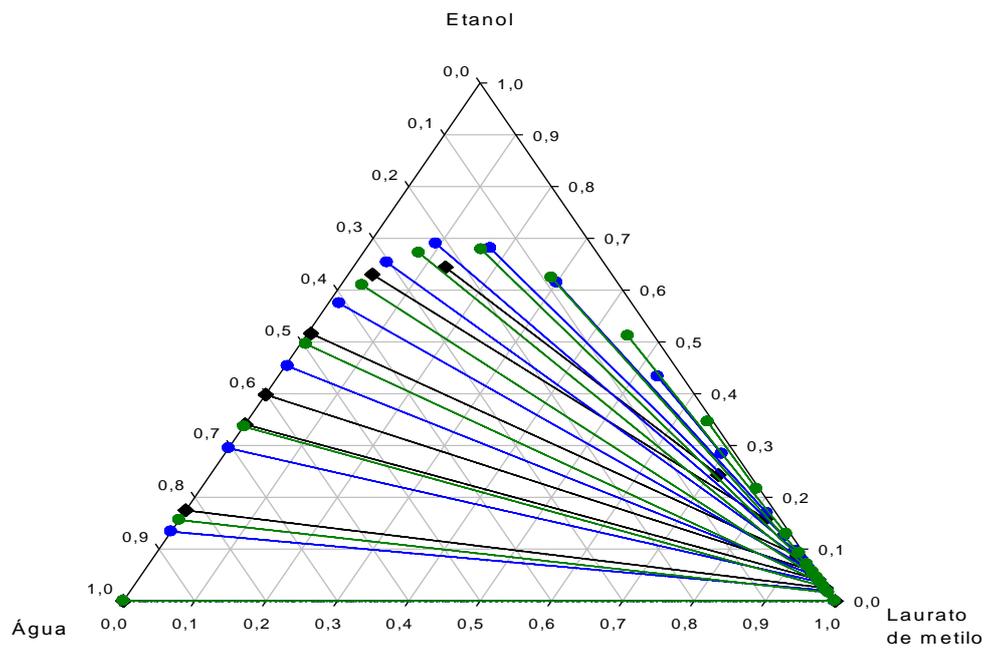


Figura 26 – ELL do sistema laurato de metilo + metanol + água a 298.15K. Dados experimentais (pretos), modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho).

Simulação do processo de purificação de biodiesel

Tabela 10 – Resultados da modelação do sistema ternário laurato de metilo+ etanol + água.

		$\Delta x \%$			
		UNIFAC	PSRK	PR-MHV2	SRK-MHV2
laurato de metilo	298.15	7.92	10.65	10.47	4.91
+ etanol	313.15	5.48	7.52	7.77	2.18
+ água	333.15	3.73	10.01	5.63	7.82
$\Delta x \%$ Global		5.71	9.40	7.96	4.97

Tabela 11 – Resultados da modelação do sistema ternário miristato de metilo+ etanol + água.

		$\Delta x \%$			
		UNIFAC	PSRK	PR-MHV2	SRK-MHV2
miristato de etilo	298.15	5.40	23.49	16.02	9.12
+ etanol	313.15	6.72	23.36	4.37	4.42
+ água	333.15	16.50	18.20	3.06	1.42
$\Delta x \%$ Global		9.54	21.68	7.82	5.01

3. Simulação das unidades de purificação do biodiesel e do glicerol

O objectivo de se modelar os dados de equilíbrio é para que seja possível fazer uma previsão da eficiência das unidades do processo.

No sentido de se avaliar o comportamento dos modelos referidos neste trabalho, foi realizada a simulação em ASPEN de duas unidades do processo de produção de biodiesel, para as quais se conheciam as temperaturas, pressões e correntes, nomeadamente, uma unidade industrial de secagem de biodiesel (Figura 27) e um evaporador industrial de duplo efeito para a evaporação de água do glicerol (Figura 28).

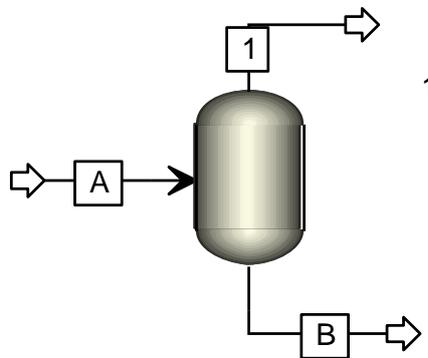


Figura 27 – Esquema da unidade de secagem de biodiesel utilizada na simulação.

Simulação do processo de purificação de biodiesel

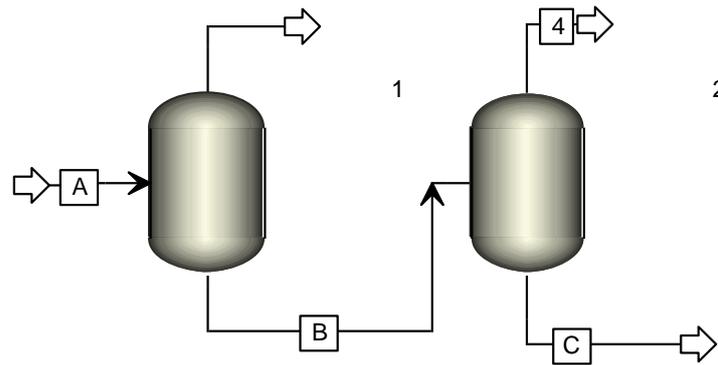


Figura 28 – Esquema das duas unidades de evaporação de água do glicerol.

Na figura 29 é estão representados os resultados da simulação para a câmara de secagem de biodiesel. O modelo que apresenta um menor desvio e um comportamento mais semelhante ao comportamento real da câmara é o modelo SRK-MHV2 com um desvio de 6.46% (Tabela 12) e o modelo que mais erro apresenta é o PR-MHV2 com um erro de 218.44%.

Na evaporação da água da glicerina para o primeiro evaporador, apesar do modelo SRK apresentar o desvio mais baixo, apresenta também grandes oscilações comparadas com as da corrente de saída do primeiro efeito (figura 30), sendo então o modelo PR-MHV2 que melhor descreve o processo nesta coluna com um desvio de 1.62%. No segundo efeito continua a ser o modelo PR-MHV2 a fornecer melhores resultados, com um desvio de 21.11%, assim como no global com desvio de 11.37%.

Tabela 12 – Resultados das simulações efectuadas das unidades de evaporação da água do glicerol e da secagem do biodiesel

Unidade(s)	Corrente	UNIFAC	SRK	PSRK	PRMHV2	RKSMHV2
		AAD %				
evaporação de água do glicerol	B	2,46	1,09	3,28	1,62	10,36
	C	25,49	36,00	27,53	21,11	27,37
AAD Global (%)		13,97	18,55	15,40	11,37	18,87
secagem de biodiesel		12,27	44,72	28,42	218,44	6,46

Simulação do processo de purificação de biodiesel

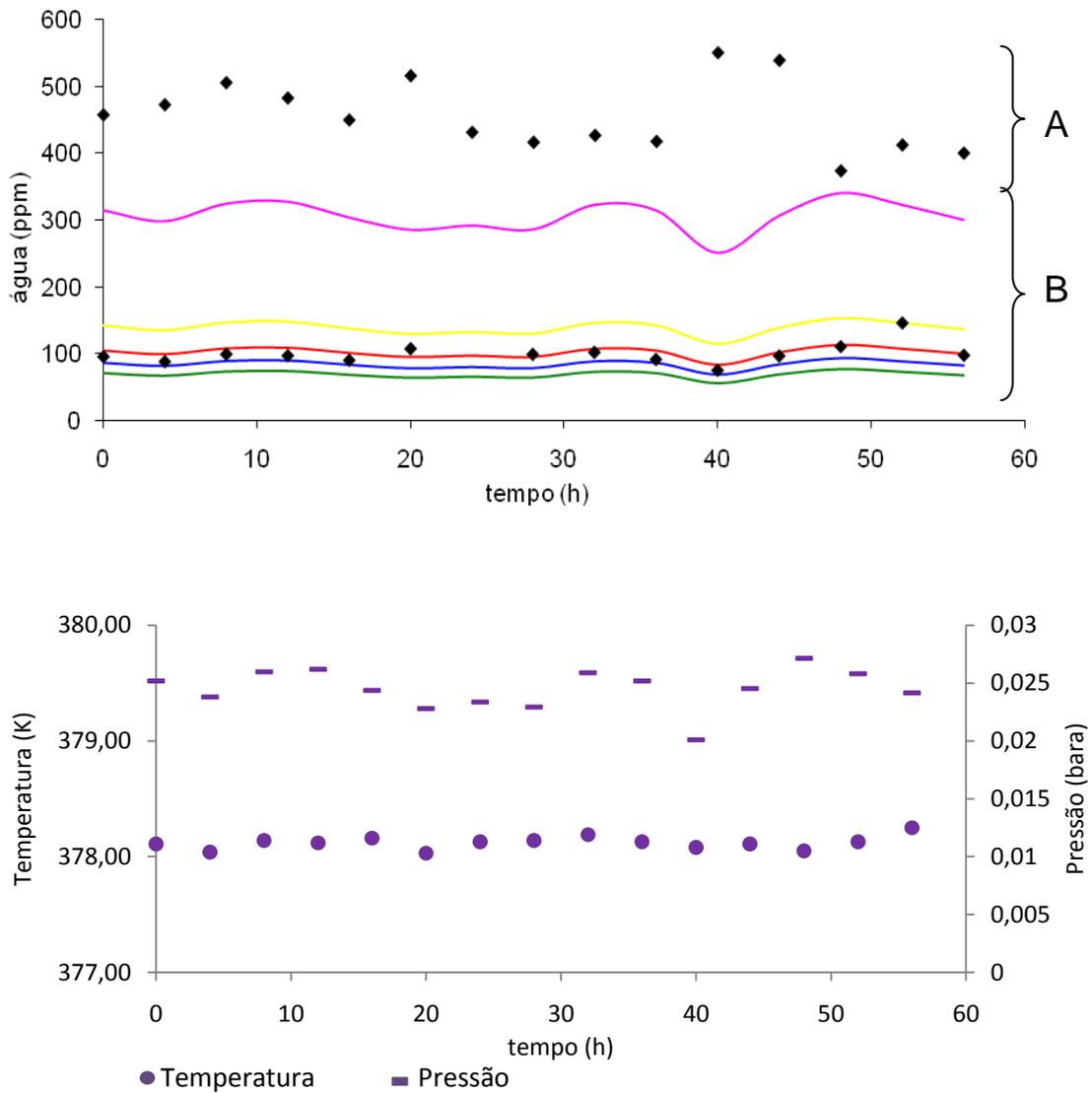


Figura 29 – Resultados da simulação de uma coluna de secagem de biodiesel. Dados reais (preto); modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho); A – corrente de entrada e B – corrente de saída.

Simulação do processo de purificação de biodiesel

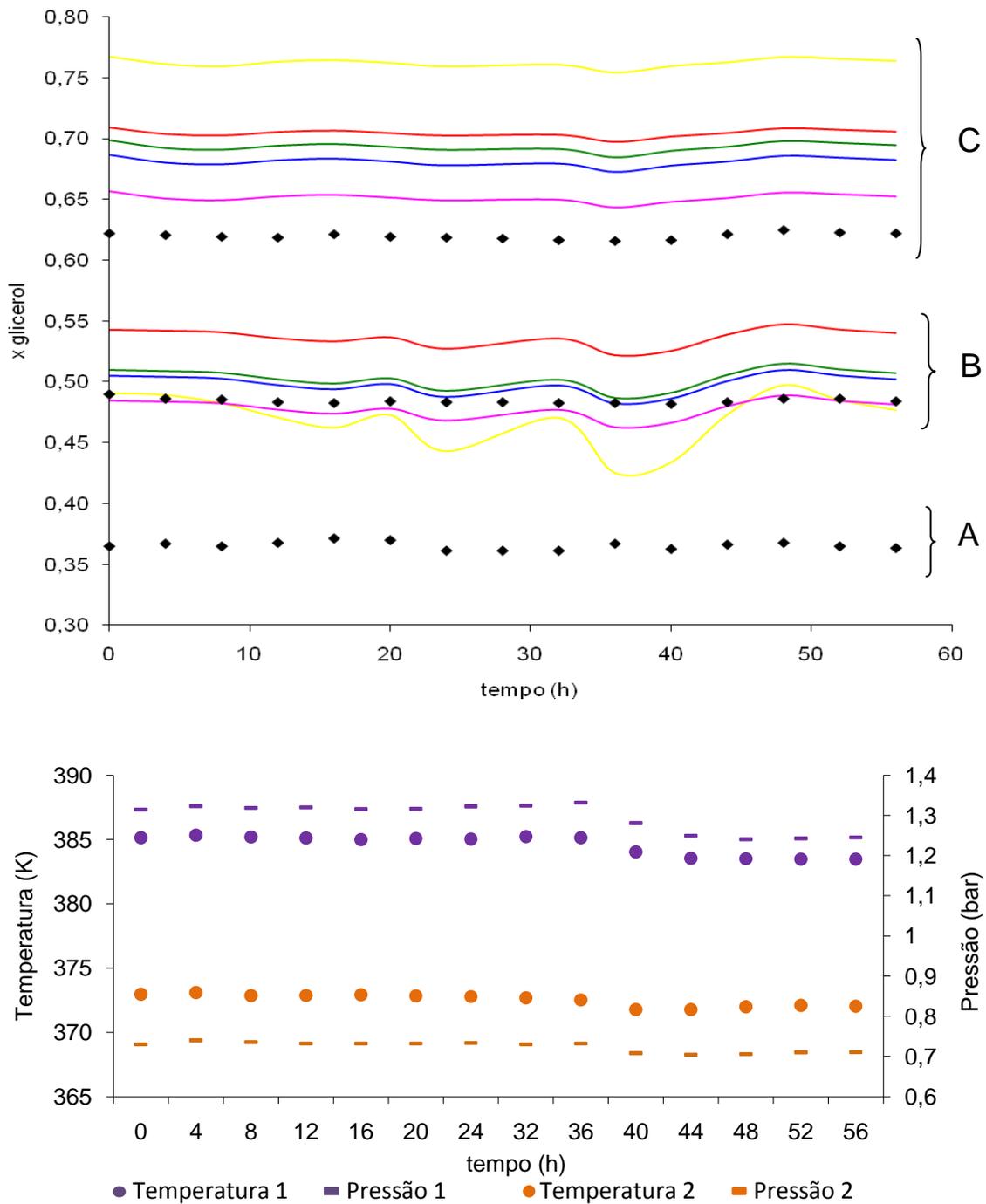


Figura 30 – Resultados da simulação da evaporação da água do glicerol em duas colunas em série. Dados reais (pretos); modelos: UNIFAC (azul), SRK (amarelo), PSRK (verde), PR-MHV2 (rosa), SRK-MHV2 (vermelho); A – corrente de entrada, B – corrente de saída da primeira coluna e C – corrente de saída da segunda coluna.

Conclusões finais e trabalho futuro

A SRK EoS, como esperado, não consegue descrever os equilíbrios líquido-vapor dos sistemas polares considerados, com exceção da mistura álcool + glicerol onde a SRK EoS fornece os melhores resultados, pois este sistema tem um comportamento próximo da idealidade.

Com os parâmetros de interação disponíveis, os modelos PR-MHV2 e SRK-MHV2 conseguem descrever correctamente o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas que contêm glicerol e água e o equilíbrio líquido-vapor de misturas com ésteres de ácidos gordos + metanol/etanol. O modelo UNIFAC e o modelo SRK-MHV2 são os mais adequados para descrever o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas binários água + pequenos ésteres de ácidos gordos e a PSRK EoS e o modelo UNIFAC para descrever os sistemas água + ácido e água + ésteres de ácidos gordos mais pesados. A SRK EoS fornece melhores resultados para o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas binários água + ácidos gordos/ésteres pesados de ácidos gordos do que os modelos, mais complexos, PR-MHV2 e SRK-MHV2, que são incapazes de descrever estes sistemas assimétricos.

Considerando os sistemas ternários constituídos por ésteres de ácidos gordos, álcool e glicerol, os modelos SRK-MHV2 e PR-MHV2 são capazes de calcular as linhas de equilíbrio em boa concordância com os dados experimentais. Quando estes sistemas contêm água em vez do glicerol a SRK EoS não é capaz de descrever o ELL mas os outros modelos fornecem todos resultados igualmente satisfatórios.

Os resultados da simulação dos evaporadores de água do glicerol são coerentes com o estudo do equilíbrio binário desta mistura que aponta o modelo PR-MHV2 como o melhor para descrever este sistema.

Simulação do processo de purificação de biodiesel

De trabalho futuro sugere-se a simulação dos processos de produção de biodiesel com modelos que sejam capazes de descrever melhor os equilíbrios, por exemplo a equação de estado Cubic-Plus-Association (CPA EoS).[16]

Bibliografia

1. Pandey, A., *Handbook of plant-based biofuels*. 2009, Boca Raton: CRC Press. xvi, 297 p.
2. Agency, I.E., *Key World Energy Statistics*, H.o.C.a.I. Office, Editor. 2008, OECD/IEA: Paris. p. 82.
3. Vasudevan, P.T. and M. Briggs, *Biodiesel production--current state of the art and challenges*. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2008. **35**(5): p. 10p.
4. Oliveira, M.B., F.R. Varanda, I.M. Marrucho, A.J. Queimada, and J.A.P. Coutinho, *Prediction of water solubility in biodiesel with the CPA equation of state*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. **47**(12): p. 4278-4285.
5. Granjeiro, R.V.T., *Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel*, in *Centro de Ciências Exatas e da Natureza - Departamento de química*. 2009, Universidade Federal da Paraíba: Paraíba. p. 53.
6. Lima, J.R.d.O., R.B.d. Silva, C.C.M.d. Silva, L.S.S.d. Santos, J.R.d.S. Jr., E.M. Moura, and C.V.R.d. Moura, *Biodiesel de Babaçu (Orbignya sp.) Obtido Por Via Etanólica*. *Quimica Nova*, 2007. **30**: p. 600-603.
7. Agency, U.S.E.P., *A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions:draft technical report*. 2002. p. 236.
8. Strong, C., C. Erickson, and D. Shukla, *Evaluation of Biodiesel Fuel: Literature Review*. 2004, Helena, Mont. : Montana Dept. of Transportation Research Section ; [Springfield, Va. : Available through

- the National Technical Information Service]: Montana State University - Bozeman. p. 70.
9. Petrou, E.C. and C.P. Pappis, *Energy Fuels*, 2009. **23**(null): p. 1055.
 10. Paraná, I.d.T.d., *Produção de biodiesel*, in *Dossiê técnico*. 2006, SBRT. p. 27.
 11. Deputados, C.d., *O Biodiesel e a Inclusão Social*, C.d.a.e.e.a. tecnológica, Editor. 2003, Coordenação de Publicações: Brasília.
 12. *The Economics of Biomass Feedstocks in the United States*, B.R.a.D. Board, Editor. 2008. p. 122.
 13. Gutterson, N. and J. Zhang, *Important issues and current status of bioenergy crop policy for advanced biofuels*. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2009. **3**(4): p. 441-447.
 14. *Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engine - Requirements and test methods; E.S.E. EN 14214*, C.-E.C.f. Standardization., Editor. 2003: Brussels, Belgium.
 15. Oliveira, M.B., A.R.R. Teles, A.J. Queimada, and J.A.P. Coutinho, *Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State*. *Fluid Phase Equilibria*, 2009. **280**(1-2): p. 22-29.
 16. Oliveira, M. B.; Ribeiro, V.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A. P. Modeling phase equilibria relevant to biodiesel production: A comparison of gE models, cubic EoS, EoS – gE and, association EoS submitted to *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010.

17. Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity-Coefficients in Nonideal Liquid-Mixtures. *AIChE J* **1975**, 21, 1086.
18. Larsen, B.L., P. Rasmussen, and A. Fredenslund, *A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1987. **26**(11): p. 2274-2286.
19. Magnussen, T., P. Rasmussen, and A. Fredenslund, *UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums*. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1981. **20**(2): p. 331-339.
20. Weidlich, U.; Gmehling, J. A Modified Unifac Model .1. Prediction of Vle, He, and Gamma-Infinity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 1372.
21. Voutsas, E.C. and D.P. Tassios, *Analysis of the UNIFAC-Type Group-Contribution Models at the Highly Dilute Region. 1. Limitations of the Combinatorial and Residual Expressions*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997. **36**(11): p. 4965-4972.
22. Valderrama, J.O., *The State of the Cubic Equations of State*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003. **42**(8): p. 1603-1618.
23. Huron, M. J.; Vidal, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapor-Liquid-Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **1979**, 3, 255.
24. Orbey, H. and S.I. Sandler, *On the combination of equation of state and excess free energy models*. *Fluid Phase Equilibria*, 1995. **111**(1): p. 53-70.

25. Michelsen, M. L. A Method for Incorporating Excess Gibbs Energy Models in Equations of State. *Fluid Phase Equilib.* **1990**, 60, 47.
26. Michelsen, M. L. A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilib.* **1990**, 60, 213.
27. Dahl, S.; Michelsen, M. L. High-Pressure Vapor-Liquid-Equilibrium with a Unifac-Based Equation of State. *AIChE J.* **1990**, 36, 1829.
28. Kurihara, K. and K. Kojima, *An implicit type EOS-GE(VP) model employing vapor pressure standard state I. Prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria based on low temperature data.* *Fluid Phase Equilibria*, 1995. **113**(1-2): p. 27-43.
29. Heidemann, R.A., *Excess free energy mixing rules for cubic equations of state.* *Fluid Phase Equilibria*, 1996. **116**(1-2): p. 454-464.
30. Kontogeorgis, G.M. and P.M. Vlamos, *An interpretation of the behavior of EoS/GE models for asymmetric systems.* *Chemical Engineering Science*, 2000. **55**(13): p. 2351-2358.
31. Orbey, H. and S.I. Sandler, *A comparison of Huron-Vidal type mixing rules of mixtures of compounds with large size differences, and a new mixing rule.* *Fluid Phase Equilibria*, 1997. **132**(1-2): p. 1-14.
32. Michelsen, M.L., *Matching equation of state mixing rules to activity coefficient model expressions.* *Fluid Phase Equilibria*, 1996. **121**(1-2): p. 15-26.
33. Holderbaum, T.; Gmehling, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilib.* **1991**, 70, 251.

34. Horstmann, S., K. Fischer, and J. Gmehling, *Application of PSRK for Process Design*. Chemical Engineering Communications, 2005. **192**(3): p. 336 - 350.
35. Gmehling, J., *Present status and potential of group contribution methods for process development*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2009. **41**(6): p. 731-747.
36. Oliveira, M.B., A.R.R. Teles, A.J. Queimada, and J.A.P. Coutinho, *Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State*. Fluid Phase Equilibria, 2009. **280**(1-2): p. 22-29.
37. Oliveira, M.B., S.I. Miguel, A.n.J. Queimada, and J.o.A.P. Coutinho, *Phase Equilibria of Ester + Alcohol Systems and Their Description with the Cubic-Plus-Association Equation of State*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(7): p. 3452-3458.
38. Oliveira, M.B., A.J. Queimada, and J.A.P. Coutinho, *Prediction of near and supercritical fatty acid ester plus alcohol systems with the CPA EoS*. Journal of Supercritical Fluids, 2010. **52**(3): p. 241-248.
39. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, 1999. **70**: p. 1-15.
40. Haas, M.J., A.J. McAloon, W.C. Yee, and T.A. Foglia, *A process model to estimate biodiesel production costs*. Bioresour. Technol., 2006. **97**(null): p. 671.
41. Oliveira, M.B., M.J.P. Melo, I.M. Marrucho, A.J. Queimada, and J.A.P. Coutinho, *Description of the mutual solubilities of fatty acids and water with the CPA EoS*. AIChE J., 2009. **55**(null): p. 1604.

42. Negi, D.S., F. Sobotka, T. Kimmel, G. Wozny, and R. Schomäcker, *Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(10): p. 3693-3696.
43. Andreatta, A.E., L.M. Casás, P. Hegel, S.B. Bottini, and E.A. Brignole, *Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(15): p. 5157-5164.
44. Čerčě, T., S. Peter, and E. Weidner, *Biodiesel-Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts: Thermodynamic Properties of Oil-Methanol-Amine Mixtures*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(25): p. 9535-9541.
45. Carvalho, S.A.d.E.S., *Equilíbrio Líquido-Líquido na produção de biodiesel*, in *Departamento de Química*. 2007, Universidade de Aveiro: Aveiro. p. 111.