



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciência e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**SIMULAÇÃO EM CFD DE UM REATOR CSTR PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

TARCÍSIO DAVID KONNA NUNES SANTOS

Campina Grande - PB

2016



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciência e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**SIMULAÇÃO EM CFD DE UM REATOR CSTR PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentada a Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de processos químicos

Orientador: Prof. Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto

Campina Grande - PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- S237s Santos, Tarcisio David Konna Nunes.
Simulação em CFD de um reator CSTR para produção de biodiesel / Tarcisio David Konna Nunes Santos. – Campina Grande, 2016.
72 f.: il. color.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Prof. Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto".
Referências.
1. Biodiesel. 2. Fluidodinâmica Computacional. 3. Modelagem–Simulação. 4. Continuous Stirred Tank Reactor. I. Pereira Neto, Antônio Tavernard. III. Título.
- CDU 662.739(043.3)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela força nos momentos mais difíceis e de medo.

A minha família, principalmente a minha mãe Sônia, pelas palavras de conforto e amor.

A minha namorada Yasmim, pelo amor e paciência sem os quais não teria chegado aqui.

Ao meu orientador Dr. Tavernard, pelos puxões de orelha e apertos, pois sem ele não teria conseguido atingir este objetivo.

Ao Prof. Dr. Jailson, que me inseriu na área de simulação da qual hoje tanto gosto, e me recebeu de braços abertos no LENP.

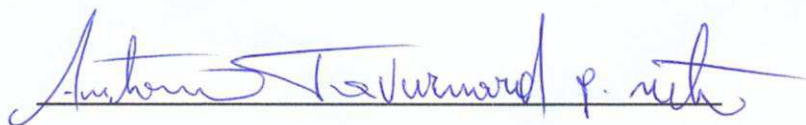
Aos colegas de laboratório, em especial a Talles, Andrey, Thiago e todos os outros que fazem parte de LENP, pela ajuda quando necessária e pelas boas conversas.

Aos Profs. Heleno e Sidnei, por aceitarem fazer parte da banca e pelos ótimos conselhos dirigidos a mim.

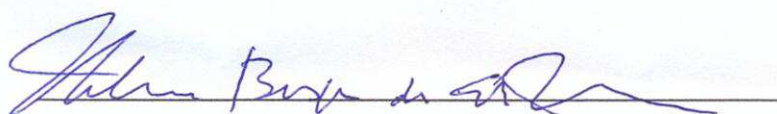
Enfim, a todos que de alguma forma também tem mérito neste trabalho.

Folha de aprovação

Dissertação de mestrado defendida por Tarcísio David Konna Nunes Santos e aprovada em **23 de março de 2016** pela banca examinadora composta pelos Doutores:

A handwritten signature in blue ink, reading "Antônio Tavernard p. neto", written over a horizontal line.

Prof. Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto (Orientador)

A handwritten signature in blue ink, reading "Heleno Bispo da Silva", written over a horizontal line.

Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior (Avaliador Interno)

A handwritten signature in blue ink, reading "Sidnei K. Silva", written over a horizontal line.

Prof. Dr. Sidnei Kleber da Silva (Avaliador Externo)

RESUMO

Este trabalho propôs um modelo matemático para um reator do tipo CSTR (*continuous stirred-tank reactor*) partindo de dados experimentais da cinética da reação de transesterificação entre o óleo de soja e o acetato de metila, tendo como catalisador uma enzima, a *Candida Antartica*. Um volume foi proposto para reator para que o tempo médio de residência da mistura reacional fosse suficiente tal que o rendimento esperado, com base nos dados obtidos pelo Matlab[®], fosse obtido na saída do reator. O estudo reacional fluidodinâmico foi feito utilizando o software comercial ANSYS[®] versão 15.0. Duas configurações do reator foram propostas otimização, afim de tornar o processo o mais homogêneo possível, tentando atingir as configurações do reator de mistura perfeita. Os impelidores utilizados foram o tipo pás retas inclinadas e o tipo Ribbon (Âncora), afim de avaliar qual dos impelidores consegue o rendimento satisfatório com menor potência de operação. A potência requerida foi determinada através das equações para misturadores mecânicos, sendo avaliado apenas como variável a rotação das pás.

ABSTRACT

This work proposes a mathematical model to a reactor of CSTR-type (Continuous Stirred-tank reactor) starting from experimental data of the kinetics of transesterification of soybean oil and methyl acetate, with the catalyst enzyme, *Candida Antarctica*. A reactor volume was proposed for the average residence time of the reaction mixture was sufficient such that the expected yield, based on data obtained by Matlab, was obtained in the reactor outlet. The reaction fluid dynamic study was done using the commercial software ANSYS® version 15.0. The optimization of the reactor was proposed by comparing the reactor operation with two impellers separately in order to make the process more homogeneous as possible, trying to achieve the perfect blend of reactor configurations. The impellers used were the type inclined straight blades and Ribbon RIPO (Anchor), to determine which of the impellers can the satisfactory performance with lower power operation. The required power was determined by the equations for mechanical mixers, being rated only as a variable rotation of the blades

Sumário

Lista de figuras.....	x
Nomenclatura.....	xii
Siglas.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.1.1 Objetivos gerais.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
1.2 JUSTIFICATIVA.....	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL.....	4
2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	5
2.2.1 Características gerais.....	5
2.2.2 Catálise Ácida.....	6
2.2.3 Catálise Básica.....	7
2.2.4 Catálise Biológica.....	9
2.3 REATORES AGITADOS.....	10
2.4 GENERALIDADES DA FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL.....	12
2.4.1 A utilização da CFD.....	13
2.4.2 Estudo da CFD aplicado a tanques de mistura e reatores.....	13
2.5 MODELAGEM DE TANQUES DE MISTURA.....	14
2.6 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA AGITAÇÃO.....	16
2.6.1 Tanque.....	16
2.6.2 Impelidor.....	17
3. MODELAGEM.....	18
3.1 Modelagem Matemática.....	18
3.2 Conservação de Massa.....	18
3.3 Conservação da quantidade de movimento.....	19
3.4 Conservação da massa da espécie química.....	19
3.5 Metodos numéricos.....	230
3.5.1 Método dos volumes finitos.....	21
3.6 Modelagem do processo.....	22
3.6.1 Agitação e Mistura.....	24

3.6.2	Identificação do problema	26
3.6.3	Dimensionamento do CSTR	29
3.7	Geometria	32
3.8	Malha	39
3.9	CFX-pré (setup)	43
3.9.1	Materiais	43
3.9.2	Domínios	45
3.10	Reação de transesterificação	46
3.11	Deslocamento de malha	47
3.12	Fator de relaxamento	476
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	CFX-Solver	47
4.2	Resultados (Post)	49
4.1.1	Lindas de Fluxo (streamlines)	49
4.1.2	Conversão	53
4.1.3	Potência do requerida	63
5.	CONCLUSÃO	676
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	66
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
	APÊNDICE I	75

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Análises experimentais das ordens de reação

Figura 2.2 – Modelagem de tanques de mistura através de CFD

Figura 3.1 – Representação da modelagem computacional

Figura 3.2 – Gráfico das concentrações gerado no Matlab.

Figura 3.3 – simulação da reação no Matlab®.

Figura 3.4 – impelidor tipo pás retas inclinadas, figura da internet

Figura 3.5 - Misturador tipo Ribbon (âncora), imagem da internet

Figura 3.6 – impelidor tipo Ribbon (Âncora)

Figura 3.7 – impelidor de pás retas inclinadas

Figura 3.8 – Reator CSTR

Figura 3.9 – Vista das entradas do reator

Figura 3.10 – Vista da saída do reator.

Figura 3.11 – Malha do reator

Figura 3.12 – malha das quinas do reator

Figura 3.13 – malha do impelidor pás retas inclinadas

Figura 3.14 – malha do impelidor tipo Ribbon

Figura 3.15 – eixo de orientação sobre as pás.

Figura 4.1 – Gráfico da convergência para os resíduos de massa e velocidade

Figura 4.2 – Gráfico da convergência para os resíduos turbulência

Figura 4.3 – Gráfico da convergência para os resíduos das frações mássicas para todos os componentes da mistura

Figura 4.4 – Gráfico da convergência para os resíduos das frações mássicas para todos os componentes da mistura

Figura 4.5 – Gráfico da convergência para os resíduos das frações mássicas para todos os componentes da mistura

Figura 4.6 – linhas de fluxo para o impelidor tipo Âncora para a velocidade de rotação de 20 RPM

Figura 4.7 – linhas de fluxo para o impelidor pás retas inclinadas para a velocidade de rotação de 20 RPM

Figura 4.8 – Fração mássica de biodiesel para o impelidor pás retas inclinadas

Figura 4.9 – Perfil da fração mássica de biodiesel para a rotação de 60 RPM para o impelidor pás retas inclinadas

Figura 4.10 – Perfil da fração mássica de biodiesel para a rotação de 60 RPM para o impelidor tipo Âncora

Figura 4.11 – linha para obtenção do perfil de variação da fração mássica de biodiesel no reator

Figura 4.12– Perfil da fração mássica de biodiesel 0 RPM

Figura 4.13 – Perfil da fração mássica de biodiesel 20 RPM

Figura 4.14 – Perfil da fração mássica de biodiesel 60 RPM

Figura 4.15 – Perfil da fração mássica de acetato de metila

Figura 4.16 – Gráfico da rotação das pás vs a fração mássica na saída para o impelidor Pás retas inclinadas

Figura 4.17 – Gráfico da rotação das pás vs a fração mássica na saída para o impelidor Âncora

Figura 4.18 – Gráfico da rotação das pás vs a Potência para o impelidor Pás retas inclinadas

Figura 4.19 – Gráfico da rotação das pás vs a Potência para o impelido Âncora

Nomenclatura

C_A = Concentração molar (mol/m^3)

F_A = vazão volumétrica de entrada (mol/s)

h = altura do impelidor (m)

H_i = altura do impelidor ao fundo do tanque (m)

K_a = Constante cinética [$\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$]

KOH = Hidróxido de potássio

NaOH = Hidróxido de sódio

N_{po} = número de potência

P = pressão (Pa)

P_c = Pressão crítica [Pa]

r_A = Taxa reacional [$\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$]

Re = número de Reynolds

t = tempo (s)

T_c = Temperatura crítica [K]

V = volume do reator (m^3)

X = conversão

Letras Gregas

τ = tempo médio de residência (s)

ρ = massa específica (Kg/s)

μ = viscosidade

SIGLAS

CFD = fluidodinâmica computacional

CETENE = centro de tecnologias estratégicas do nordeste

[DG] = Concentração de diglicerídeos [mol/m³]

LDV = laser Doppler Velocimetry

[MG] = Concentração de monoglicerídeos [mol/m³]

MRF = multiple reference frame

MVF = método dos volumes finitos

RPM = rotações por minuto

SI = sistema internacional de medidas

[TG] = Concentração de triglicerídeos [mol/m³]

1. INTRODUÇÃO

A busca por combustíveis alternativos ao petróleo não é novidade, nos últimos anos várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo a fim de desenvolver novas fontes energéticas. Neste cenário o Biodiesel aparece como uma opção para o combustível fóssil, por se tratar de um derivado de óleos vegetais ou gorduras animais.

Desde 2005, a lei que regulamenta a adição de 5% de biodiesel ao diesel fóssil, afim de incentivar a pesquisa e a produção no Brasil. Com o avanço das pesquisas os motores movidos a Biodiesel apresentam ótimo rendimento, pouquíssimos danos às partes mecânicas, além da baixa emissão de poluentes, caracterizado por não ter moléculas de nitrogênio como acontece com o Diesel fóssil (SANTOS & MATAI, 2008).

É possível extrair o óleo vegetal de diversas matérias-primas, são elas: polpa de dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa de coco de babaçu, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, caroço de oiticica e semente de linhaça, entre outras. Algumas fontes de óleo ainda estão em fase de estudo em laboratório, porém ainda precisa-se avaliar a potencialidade da produção em larga escala. No Brasil a soja e algodão respondem por cerca de 90% do óleo vegetal produzido, apesar das sementes terem baixos teores de óleo (em torno de 18%) (FEITOSA & PREIRA, 2012).

Segundo a revista *Biodieselbr*, desde de 2004, com o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – PNPB foi estimulada a produção de outras oleaginosas, principalmente a mamona. No Nordeste, vários produtores rurais investiram nessa espécie devido à forte propaganda do governo federal, levando algumas regiões, como Irecê, na Bahia, a uma superprodução da mamona (safra 2004/2005) e acarretando prejuízo aos agricultores que viram o preço da saca cair de aproximadamente R\$ 85,00 para R\$ 20,00.

Este fato provocou descrença na cultura da mamona, tendo como consequência a redução da área plantada. Em Irecê, a área diminuiu de aproximadamente 200 mil hectares para 40 mil na safra 2006/2007 e na Paraíba chegou a quase zerar (FEITOSA, 2012).

Porém nos últimos anos, pela demanda da adição ao diesel fóssil, a indústria de produção do Biodiesel cresceu bastante no Brasil, que desponta como país produtor pela sua enorme área plantada e exploração agropecuária, que teve aumento e tendência de crescimento na produção (*Brasil, 2015*). Os óleos obtidos nas plantações brasileiras têm-se mostrado de ótimo rendimento na reação de síntese do biodiesel.

Segundo o site *Tribuna do Norte* (2010) o Rio Grande do Norte ainda este ano começará a produzir biodiesel na planta da Petrobrás localizada no estado. Visto que basicamente a produção brasileira é para atender a lei que obriga a adição de 5% de biodiesel a cada litro de diesel fóssil.

Neste ponto a técnica de modelagem e simulação CFD (fluidodinâmica computacional) mostra-se uma ótima alternativa ao dimensionamento e otimização de reatores para a produção do biocombustível. Tendo este trabalho a função de validar dados experimentais com a utilização de softwares de simulação e modelagem matemática.

O presente trabalho pretende mostrar a comparação energética entre dois tipos de impelidores avaliados na mesma geometria. O outro propósito é confirmar que o aumento da rotação das pás aumenta a fração mássica do produto de interesse a partir de uma cinética escolhida aleatoriamente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

Avaliar a viabilidade do modelo da CFD (fluidodinâmica computacional) a reatores de mistura perfeita (CSTR) assim como buscar a avaliação energética da operação levando em consideração os diferentes impelidores.

1.1.2 Objetivos específicos

- Reproduzir dados experimentais da cinética da transesterificação no Matlab[®];
- Dimensionar um reator CSTR com volume suficiente para obter a mesma conversão do Matlab[®];
- Avaliar a dinâmica dos fluidos para cada impelidor escolhido;
- Determinar a menor rotação que mostre uma conversão satisfatória;
- Determinar a mínima potência para esta conversão;
- Mostrar a diferença entre um reator ideal e o reator real

1.2 JUSTIFICATIVA

O trabalho se baseia na necessidade de obter-se um modelo em fluidodinâmica computacional (CFD) que possa representar um reator real de mistura perfeita (CSTR), levando em consideração as características da cinética da reação de transesterificação biológica. O volume necessário na teoria, para que o modelo seja aplicável a qualquer tipo de reação, fazendo-se assim desnecessários ensaios experimentais em plantas piloto ou plantas industriais.

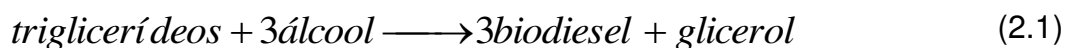
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta etapa abordar-se-á as características da reação de transesterificação para a síntese do Biodiesel, e suas potenciais aplicações em reatores agitados reais. Posteriormente sua aplicabilidade na fluidodinâmica computacional via software CFX[®].

2.1 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O Biodiesel é um biocombustível biodegradável e renovável, derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa. Proveniente de recursos biológicos tais como óleos vegetais, gordura animal, ou até mesmo óleos de frituras (HAAS et al, 2006).

A reação dos ácidos graxos (triglicerídeos) com um álcool inferior (metanol ou etanol) ou um acetato (metila ou etila) é descrita na Equação 2.1.



Porém esta reação global é composta de três etapas consecutivas e reversíveis, onde o triglicerídeo forma di e monoglicerídeo em sequência, conforme mostram as Equações 2.2, 2.3 e 2.4.





2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Segundo a *Petrobrás Biocombustíveis* (2015), produção industrial do Biodiesel no Brasil tem aumentado nos últimos anos sendo a Petrobrás Biocombustíveis a estatal que mais investe em desenvolvimento. Atualmente dispõe de três usinas com capacidade total anual de produção de 20,1 milhões de litros.

Mundialmente a produção em larga escala de Biodiesel vem desde os anos 90, nos Estados Unidos e na Europa, tendo em vista o desenvolvimento do biocombustível para atender a futura escassez do Diesel fóssil. É necessária uma avaliação econômica da viabilidade da produção de biodiesel pelas indústrias que o produzem afim de minimizar os custos. Já que o biodiesel é um combustível caro para ser produzido (MOURA, 2010).

2.2.1 Características gerais

A transesterificação apesar de ser espontânea, é muito lenta, necessitando de um catalizador para promover uma diminuição no tempo de reação. Diminuindo a energia de ativação e também aumentando a velocidade de reação e o rendimento global (ALIYU et al, 2011).

Vários compostos podem ser utilizados na catálise da síntese do Biodiesel, podem ser agrupados em rota catalítica ácida, básica, biológica.

Ultimamente têm-se desenvolvido uma técnica não catalítica utilizando metanol supercrítico (acima de P_c e T_c)(KUSDIANA & SAKA, 2001).

2.2.2 Catálise Ácida

A rota catalítica ácida ainda não é utilizada na indústria mundial, porém sua viabilidade é alvo de muitos estudos. A catálise ácida pode ser tanto homogênea (ácido no mesmo estado que os reagentes) quanto heterogênea (ácido no estado diferente dos reagentes), sendo a maior diferença quanto ao contato entre o catalizador e os produtos (IRACENA et al, 2012).

Diasakou et al (1998), foram uns dos primeiros a determinar as ordens da reação global para produção ácida homogênea utilizando como catalizador o ácido sulfúrico, e chegou na conclusão que a reação é de ordem um para o óleo (triglicerídeos) e de ordem zero para o metanol, é mostrada na Equação 2.5.

$$-r_A = k_A [TG] \quad (2.5)$$

Onde

$-r_A$ = taxa de consumo de A

k_A = constante cinética da reação

$[TG]$ = concentração de triglicerídeos

Loreto et al (2005) estudou a catálise homogênea, as ordens de reação para diferentes óleos e chegaram ao mesmo resultado que Disakou (1998) com a ordem global igual a um.

Aranda et al (2008) determinou as constantes cinéticas e a ordem de reação para diferentes concentrações de catalisador (ácido sulfúrico), onde α é a ordem do reagente A e β é a ordem para o reagente B, para catálise homogênea, os valores obtidos são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Constante de velocidade e ordens de reação para diferentes razões molares

<i>Catalisador</i>	<i>Parâmetros cinéticos</i>		
	<i>K^a</i>	α	β
<i>Concentração (%)</i>			
0	1.418	1.294	4.70×10^{-4}
0.01	0.710	1.212	5.01×10^{-4}
0.03	0.832	1.186	2.16×10^{-4}
0.05	0.981	1.144	2.29×10^{-4}
0.1	1.591	1.142	5.86×10^{-4}

Aranda et al – 2008

Pela Tab. 2.1 vê-se que a ordem de reação para o reagente A pode ser considerado igual a um e para o reagente B, por se tratar de um número com a terceira casa a pós a vírgula, considera-se que a ordem é zero.

2.2.3 Catálise Básica

Assim como na rota catalítica ácida, a rota básica também pode ser homogênea ou heterogênea, sendo a rota homogênea a mais utilizada, com o NaOH o catalisador mais amplamente utilizado (VICENTE, MARTÍNES & ARACIL, 2004).

Cotes e Wenzel (1974), foram uns dos primeiros pesquisadores a trabalhar com a síntese de Biodiesel, utilizando a catálise básica homogênea,

ele determinou a ordem de reação para a reação global como sendo um. Determinou assim como na catálise ácida a ordem um para os triglicerídeos e ordem zero para o metanol. Freedman e Butterfield (1986), Mettelbach e Trathnigg (1990) também chegaram a mesma determinação anterior quanto a ordem global da reação de síntese via rota catalítica básica homogênea, trabalhando com diferentes tipos de óleos.

Foi possível também determinar a velocidade da reação de transesterificação com ordem global diferente, um total de ordem três para o triglicerídeo e ordem zero para o álcool, como é mostrado na Equação 2.6. (VUJICIC et al, 2010).

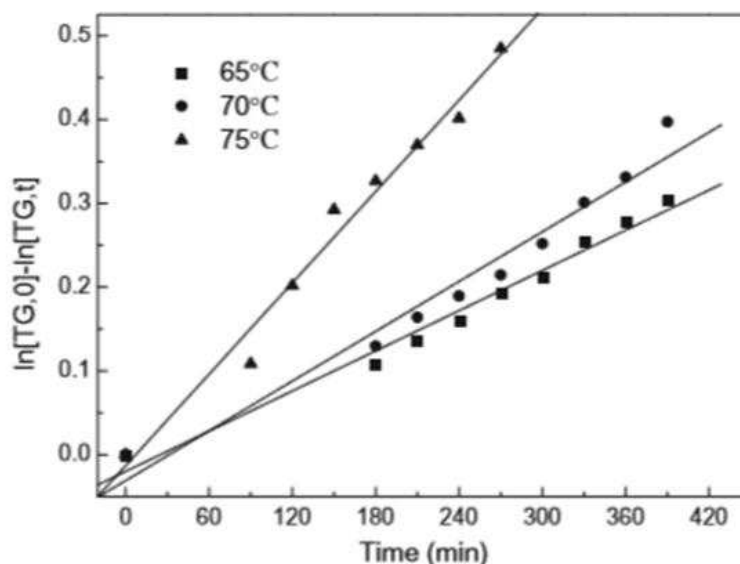
$$-r_A = k_A [TG]^3 \quad (2.6)$$

Ravindranath e Mashelkar (1982), Darnoko e Cheryan (2000), Komers et al (2002), determinaram a ordem de reação para a rota catalítica básica heterogênea, chegando ao resultado experimental semelhante aos da catálise básica homogênea, de ordem um para o triglicerídeo e ordem zero para o álcool.

Zhang et al (2010) confirmou suas determinações das ordens de reação analítica com dados experimentais, ajustado os dados dos experimentos a curva que melhor representa a ordem de reação como mostrado na Figura 2.1.

É possível determinar a cinética da transesterificação obtendo outras variáveis de medição como fez Clark et al, 2013, obtendo a variação das composições em função do pH do meio reacional

Figura 2.1 – Análises experimentais das ordens de reação



FONTE – Zhang et al, 2004

Obteve-se as constantes cinéticas das três reações envolvidas na transesterificação, para diferentes tipos de catalizadores, tanto ácidos quanto básicos (TURNER, 2005). A modelagem das constantes cinéticas para um sistema de catálise heterogênea com o CaCO_3 como catalizador (VUJICIC et al, 2010).

2.2.4 Catálise Biológica

A rota biológica utiliza como catalizador uma enzima (lipase) que pode ser imobilizada no meio reacional ou pode estar dissolvida no mesmo. Nos últimos anos a pesquisa por esta rota vem aumentando muito principalmente nos países asiáticos (XU et al, 2005). A rota enzimática tem se mostrado bastante viável com rendimentos que ultrapassam os 90%, porém a temperatura reacional tem que ser extremamente controlada, pois se a mesma

ultrapassar os 43°C haverá desnaturação da enzima, perdendo totalmente sua função de maneira irreversível.

Nelson, Foglia e Marmer (1996), Al-Zuhair, Ling e Lun (2007) estudaram a cinética da síntese de Biodiesel por via enzimática. Utilizando a lipase da espécie *Candida Antartica* imobilizada, obtendo equação de velocidade microbiológica. Seguindo na mesma linha, Xu, et al (2005), estudaram a síntese do biodiesel a partir do óleo de soja juntamente com o acetato de metila, usando como catalisador a lipase *Candida Antartica*. Os autores obtiveram as constantes de velocidade para as três reações consecutivas e reversíveis como mostrado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Dados da cinética reacional para catálise biológica

<i>Direção da reação</i>	<i>Constates (L.mol⁻¹.min⁻¹)</i>	<i>Valor</i>
<i>TG → DG</i>	K1	0,0311
<i>DG → TG</i>	K2	0,0176
<i>DG → MG</i>	K3	0,1124
<i>MG → DG</i>	K4	0,1271
<i>MG → TG</i>	K5	0,1129
<i>TA → MG</i>	K6	0,0915

FONTE – Xu et al, 2005

Ao contrário do trabalho de Xu et al (2005), a utilização do acetato de metila ao invés do óleo com outro reagente o metanol, levaram a estudos deste tipo mostram a diversificação de rotas de obtenção do biodiesel, sendo um campo de muita pesquisa (PENG et al, 2013). A partir de tal fato, vários reagentes e catalizadores poderem ser utilizados favorecendo a produção do biocombustível, visto que a depender da região e das características locais, a síntese não fica limitada. Claro que a rentabilidade do processo é o principal parâmetro a ser analisado.

2.3 REATORES AGITADOS

De acordo Folgler (2012), Levenspiel (1972), os reatores CSTR (continuous stirred-tank reactor), também conhecido como reator de mistura perfeita. A característica básica deste reator é que a concentração é uniforme no interior do reator e igual a concentração de saída do mesmo.

A equação de projeto para este reator em condições idealizadas é mostrada na Equação 2.7.

$$V = \frac{F_{A0}(1-X)}{-r_{A_{saída}}} \quad (2.7)$$

Onde:

V = volume do reator (m^3)

F_{A0} = vazão molar de entrada (mol/s)

$-r_{A_{saída}}$ = velocidade de reação ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)

X = conversão

A conversão que pode ser obtida pela equação 2.8

$$X = \frac{C_{A0} - C_{At}}{C_{A0}} \quad (2.8)$$

Porém quase sempre um processo industrial não tem características ideais, sendo o mesmo sensível a distúrbios internos e externos. Desta forma a equação de projeto tem que ser adequada para poder gerar um volume que na realidade será necessário para a conversão desejada.

Um fator determinante para o diagnóstico do rendimento do processo é o tempo de residência τ . Que mensura sobre a permanência média de um

elemento de fluido em um volume determinado, tal como um reator, é definido pela Equação 2.9.

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (2.9)$$

Onde V é volume do equipamento, e Q é a vazão volumétrica de alimentação do equipamento, o tempo de residência tem unidade de segundos.

Experimentalmente, determinou-se que o aumento no regime de turbulência contribui para uma maior homogeneidade da mistura reacional entre óleo e metanol (DE BOER E BAHRI, 2009).

2.4 GENERALIDADES DA FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

O conjunto de técnicas matemáticas, computacionais e numéricas utilizadas para solucionar e visualizar as equações de conservação de massa, energia e momento. Quando o meio é computacional, a obtenção de características físicas de dado escoamento é chama de fluidodinâmica computacional (CFD), (MALISKA, 2004).

A fluidodinâmica computacional pode ser aplicada em diversos problemas, tais como, termodinâmica, aerodinâmica, reações químicas, misturas, hidráulica, etc. Alinhado a dados experimentais ou soluções analíticas, se mostra de extrema precisão para soluções destes problemas (MALISKA, 2004). A vantagem da fluidodinâmica computacional consiste na facilidade de executar várias simulações em pouco tempo (dependendo do problema) em comparação com análises experimentais.

As análises experimentais muitas vezes ficam até impossibilitadas a depender do equipamento, sendo a CFD a alternativa para este problema. Com a escolha de um modelo adequado (modelo de turbulência sendo o mais utilizado k-epsilon, método de referência sendo o mais aplicado para este caso o

Euleriano-Euleriano, e também o tipo de transferência de calor do sistema, neste caso o reator é isotérmico). Juntamente com as condições de contorno bem determinadas, a obtenção de resultado será uma ótima aproximação da realidade.

A solução analítica de equações para escoamentos somente é possível quando o escoamento é muito simples do tipo laminar. Para escoamentos mais compostos, como os turbulentos (onde as linhas de fluxos misturam-se de forma aleatória formando turbilhões e vórtices em oposição ao fluxo laminar), necessitam de modelos mais complexos. Como exemplo o modelo $k-\epsilon$, que introduz duas novas equações de transporte a serem consideradas, k com sendo o a variável de turbulência da energia cinética, e ϵ como sendo a variável de dissipação turbulenta, para completar a resolução das equações de escoamento, conservação de massa e energia.

2.4.1 A utilização da CFD

O uso do CFD em ambiente industrial permite que vários casos sejam analisados em pouco tempo, e redução de riscos aos projetos inovadores. Visto que uma modificação no processo além de exigir tempo, também exigirá custos (MATHEWS et al,1998).

Hamill (1998) identificou o avanço das técnicas de CFD, observando que o pré-processamento e as técnicas de resolução estavam mais avançadas. A utilização da CFD nas empresas de engenharia para desenvolvimento de projetos está cada vez mais presente e tende a aumentar consideravelmente com a evolução dos softwares e hardwares.

2.4.2 Estudo da CFD aplicado a tanques de mistura e reatores

Harvey et al (1998), foram pioneiros em estudar o escoamento no interior de tanques agitados utilizando o modelo de turbulência k- ϵ , admitindo que a turbulência na região do impelidor poderia ser desprezada. Tal procedimento futuramente foi mostrado equivocadamente, sendo mostrado que a modelagem na região do impelidor é de extrema importância para desenvolvimento do projeto.

Kresta e Wood (1989) estudaram a influência do fator geométrico nos impelidores, e mostraram que o de pás inclinadas tem maior eficiência de bombeamento de fluxo dentro do tanque. Vários tipos de impelidores vêm sendo desenvolvidos para uso industrial.

Estudou-se a aplicabilidade da Fluidodinâmica computacional a reatores agitados do tipo CSTR, obtendo grande êxito, porém seu modelo é limitado a sistemas com poucas reações (HARRIS et al, 1996). Porém o autor não esclarece bem a quantidade de reação a que se limita a aplicação.

Blackburn et al (2000) desenvolveram um modelo para escoamento com impelidores axiais operando em regime turbulento, que apresentou melhor desempenho e menor esforço computacional. Quando comparado com resultados experimentais apresentaram excelente concordância. No entanto, o autor não explica exatamente de que forma os dados experimentais ajustam-se ao modelo, quais os tipos de validação ou técnicas do tipo.

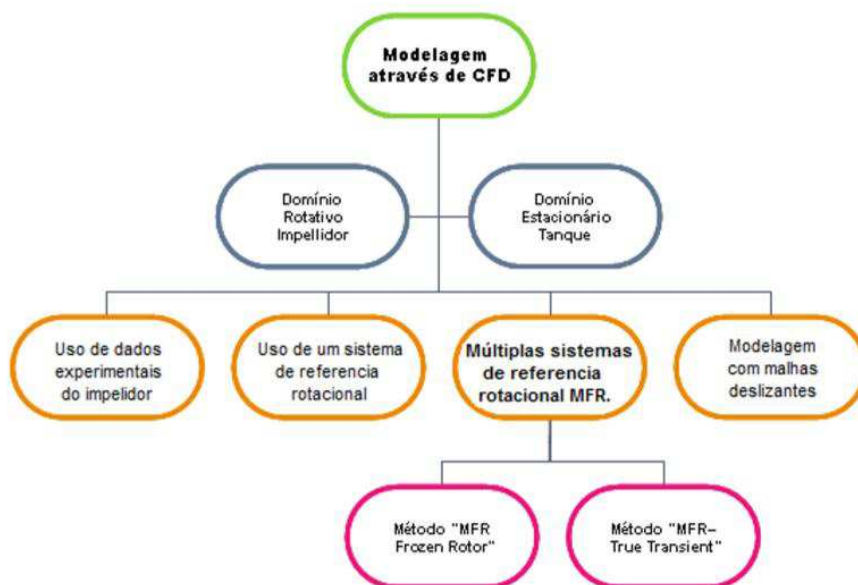
Poley (2014) estudou a transesterificação em um reator agitado mecanicamente. Obtendo um bom ajuste das concentrações dos componentes aos dados cinéticos experimentais, porém a velocidade de rotação do impelidor não alterou o rendimento.

2.5 MODELAGEM DE SISTEMAS DE MISTURA

A modelagem de reatores é um processo complexo como retrata Castro (2011), que por ter partes estáveis (paredes, chicanas, etc.) e parte móvel que

é o impelidor, divide em quatro maneiras diferentes como resolver a modelagem em tanques, conforme a Figura 2.2.

Figura 2.2 – Modelagem de tanques de mistura através de CFD



FONTE – Castro, 2011

Pode-se obter através de técnicas experimentais que utilizam *laser Doppler Velocimetry* (LDV), perfis de velocidade médio do impelidor. É necessária a especificação dos parâmetros de turbulência para casos turbulentos. Esta técnica pode ser aplicada em qualquer situação, desde que se conheça o comportamento experimental do impelidor, o que a torna muito restrita (VERGEL, 2013).

Para simular o comportamento da rotação do impelidor, que tem a posição variante no tempo, pode-se utilizar a determinação indireta. Neste caso o impelidor está parado e as paredes do tanque movimentam-se com velocidade no sentido oposto (CASTRO, 2011).

O modelo de *multiple reference frame* (MRF) utiliza múltiplos sistemas de referência, é dividido em diferentes regiões, cada um constituindo um domínio, separadas por interfaces, de forma. O acréscimo deste modelo é que o sistema de referência é alterado constantemente em relação as interfaces. Este modelo não é indicado quando o sistema possui chicanas. Os softwares comerciais não explicam claramente como as informações são transferidas (POLEY, 2014).

2.6 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA AGITAÇÃO

2.6.1 Tanque

“Em processos de mistura um dos principais fatores ligados à eficiência do processo é a escolha das dimensões corretas dos tanques. As relações geométricas, bem como a característica do fluido utilizado, deve ser escolhido caso a caso, respeitando as particularidades de cada processo”(CASTRO, 2011). Desta forma para a reação de transesterificação é necessário ter conhecimento das características reológicas do fluido e também das características da reação.

Alterações na geometria e a eficiência do escoamento são alvo de muitos estudos CFD. Para os CSTR. A interferência na posição do impelidor e na velocidade de rotação são fatores que interferem na operação (POLEY, 2014).

Sant’anna (2012) estudou a eficiência de um misturador estático para a produção de biodiesel. Determinou que um aumento na vazão interfere na homogeneização do processo, contribuindo para um aumento do rendimento

global. Para reatores do tipo CSTR costuma-se utilizar tanques cilíndricos com relação empírica entre diâmetro e altura bem definidos (POLEY, 2014). Outras alternativas também são utilizadas, como o reator em forma de ciclone, neste caso é necessário ter cuidado com a formação de vórtices muito fortes (POLEY, 2014).

2.6.2 Impelidor

O tipo de impelidor é classificado de acordo com cada processo, sendo suas características e geometrias responsável pela boa mistura. Os impelidores de fluxo turbulento não necessitam de grandes diâmetros, a boa homogeneização é obtida devido a alta taxa de dissipação. São classificados de fluxo axial ou de fluxo radial (CASTRO, 2011).

Os principais tipos de impelidores utilizados são o naval, o de pás retas inclinadas, os tipo âncora e os impelidores do tipo turbina, como o turbina Rusthon. A diferença dos impelidores está basicamente na viscosidade do fluido de trabalho, sendo mais aconselhável optar pelo impelidor naval e âncora para fluidos com viscosidade de média a alta, já o impelidor pás retas inclinadas é utilizado em fluidos com viscosidade baixa a média.

O tipo de reator e o tamanho disponível também são fatores que interferem na escolha do impelidor, visto que os impelidores naval e âncora possuem diâmetros consideráveis, em muitos casos quase todo o diâmetro do reator. Já o pás retas inclinadas pode ser posicionado em diferentes locais inclusive nas laterais ou entradas do tanque (VERGEL, 2013).

Apesar da catálise básica homogênea ser a mais utilizada nas unidades de produção, a busca por novos catalizadores, produtos alternativos e novas rotas vêm crescendo gradualmente. Técnicas experimentais aliadas aos métodos numéricos de modelagem e simulação, são importantes ferramentas para o desenvolvimento e a otimização dos processos industriais de produção. Visando a redução dos custos para otimização em plantas piloto ou alterações

em plantas já existentes, a CFD mostra-se como uma poderosa ferramenta para modelagem de reatores misturados com fluxo turbulento e vários tipos de configurações.

3. MODELAGEM DO PROBLEMA

A modelagem matemática, através de equações, busca representar fisicamente um fenômeno. Desta forma o modelo escolhido em relação ao problema é de fundamental importância (VERGEL, 2013).

O CFX propõe a resolução em cada volume de controle (malha) das equações de conservação de massa, energia e momento, afim de que a cada interação entre todos os pontos o erro nos balanços tenda a ficar com resíduo o mais baixo possível.

3.1 Modelagem Matemática

As equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia são leis, que quando discretizadas, conseguem descrever o comportamento do fluido em determinado intervalo de tempo. Se considerado um volume de controle infinitesimal, que está submetido as equações de conservação, então o fluido que entra no volume de controle tem seus gradientes de velocidade constantemente modificados. Para a operação do software CFX, é necessário que todos balanços de massa, energia e momento em todos os volumes de controle (unidades da malha) estejam com um erro (resíduo) bem baixo, aceitável em 10^{-4} .

3.2 Conservação de Massa

A equação de conservação da massa, também conhecida como equação da continuidade é mostrada a seguir na Equação 3.1.

$$\rho \frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \tag{3.1}$$

Onde ρ é massa específica, na maioria das vezes a massa específica varia com o tempo, de forma que a Equação 3.1 é dada como a Equação 3.2:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla U_i = 0 \quad (3.2)$$

3.3 Conservação da quantidade de movimento

As equações de quantidade de movimento são conhecidas como as equações de Navier-Stokes e descrevem o movimento nas três direções, são mostradas a seguir:

$$\frac{\partial(\rho U_i)}{\partial t} + \rho \cdot \frac{\partial(\rho U_i U_f)}{\partial t} = - \frac{dp}{dx_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \cdot \frac{\partial U_k}{\partial x_k} \cdot \delta_{ij} \right) \right] + \rho \cdot g_i + F \quad (3.3)$$

O lado direito da equação corresponde ao gradiente de pressão, a difusão e o termo fonte, enquanto que o lado esquerdo são os termos convectivos.

3.4 Conservação da massa da espécie química

A mistura de dois fluidos de propriedades diferentes pode ser expressa através da conservação no volume de controle para cada espécie separadamente. A solução numérica pode dizer como dois fluidos se misturam. A conservação da espécie i em termos de sua fração mássica m_i , é dada por:

$$\frac{\partial(\rho m_1)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_i m_1)}{\partial x_i} = \frac{\partial J_j}{\partial x_i} + R_j + S_j \quad (3.4)$$

Onde:

$J_{i,j}$ = Componente i do fluxo de difusão da espécie química j na mistura

R_j = taxa em que a espécie j é consumida ou produzida

S_j = termo fonte geral para a espécie j

Quando há mais de duas espécies envolvidas, a soma das frações mássicas tem que ser igual a 1, desta forma precisa-se determinar $n-1$, para determinar, logo:

$$\sum_{i=1}^n m_i = 1 \quad (3.5)$$

3.5 Métodos numéricos

A escolha do método numérico ao invés da solução analítica para um problema depende da complexidade do caso, para isso simplificações podem ser feitas sem prejudicar a validação dos resultados. Os resultados obtidos pelo método numérico não são absolutos, porém a aproximação pode ser limitada a uma tolerância muito pequena, aceitável para a maioria dos casos. Para resolução dos problemas em CFD utiliza-se na maioria das vezes o método dos volumes finitos (MVF).

As equações anteriormente apresentadas mostram o movimento do fluido no tempo e no espaço. Como não é possível obter a solução analítica de reatores de mistura reais, onde a concentração não é uniformemente distribuída, para obter a solução numérica é preciso fazer a mudança da formulação contínua para a formulação discreta (MALISKA, 2004).

3.5.1 Método dos volumes finitos

Neste trabalho foi utilizado o método dos volumes finitos (MVF). Os resultados numéricos do MVF foram obtidos com o uso do software comercial ANSYS CFX 15 para resolução dos sistemas de equações diferenciais parciais (MALISKA, 2004).

O método consiste na divisão da geometria de estudo em pequenos volumes de controle, que é conhecido como malha numérica. As equações são obtidas através de um balanço massa, quantidade de movimento e energia. Os valores são calculados nas regiões discretas da geometria. O MVF permite a utilização em malhas não-estruturadas, tornando-o bastante flexível para utilização em geometrias complexas, como no caso de um reator agitado com presença de um impelidor.

Sempre para malhas estruturadas o MVF utiliza-se hexaedros, já para malhas não estruturadas o método dos volumes finitos pode utilizar tanto volumes hexaédricos como também volumes do tipo tetraédricos. Quando se utilizam malhas tetraédricas no MVF, não é aconselhável utilizar tetraedros nas camadas adjacentes à parede. É melhor utilizar hexaedros, pois por serem estruturados apresentam melhores resultados devido a menor variação da vizinhança.

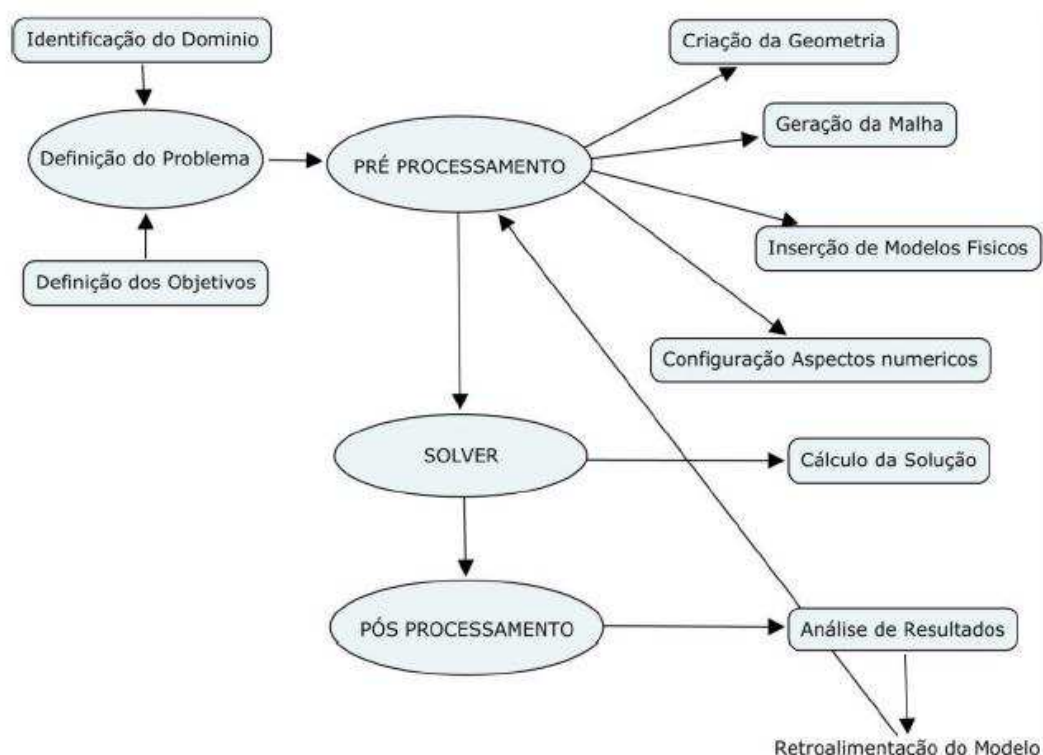
Os hexaedros sempre produzem melhores resultados, inclusive para escoamentos turbulentos de alta complexidade, entretanto o CFX é um software que trabalha prioritariamente com malhas não-estruturadas compostas por tetraedros (POLEY, 2014).

3.6 Modelagem do processo

A modelagem computacional do problema em CFD passa geralmente pela identificação do problema, pré-processamento, solução numérica e pós-processamento. O software ANSYS CFX possui pacotes que permitem a modelagem da geometria e a geração da malha porém, a geometria pode ser importada de outros softwares como o AUTOCAD ou o Solidworks, sempre observando se a linguagem é compatível para que não haja trabalho desnecessário.

As etapas da metodologia do processo para solução em CFD foram esquematizadas, como mostra a Figura 3.1.

Figura 3.1 – Representação da modelagem computacional



FONTE – Adaptado de ANSYS, Inc. 2007

3.6.1 Agitação e Mistura

Alguns processos químicos exigem que o meio esteja agitado ou misturado da forma mais homogênea possível, afim de evitar diferença nas concentrações ou nos perfis de reagentes ou produtos. Os reatores de mistura perfeita (CSTR) são exemplos de equipamentos onde a mistura é fundamental para que o dimensionamento do equipamento seja preciso (LIMA, 2014).

Particularmente se tratando do meio reacional para produção de biodiesel, deve-se levar em conta que o óleo geralmente utilizado possui uma viscosidade considerável. Devendo assim optar por impelidores que trabalhem com viscosidades altas (LIMA, 2014).

Para calcular a potência consumida pelo impelidor utiliza-se a equação do balanço de energia de Bernoulli (TERRON, 2012), Equação 3.6.

$$\frac{P_1}{\rho} + gz_1 + \frac{\overline{v_1^2}}{2} + \hat{W}_u = \frac{P_2}{\rho} + gz_2 + \frac{\overline{v_2^2}}{2} + \hat{E}f \quad (3.6)$$

Onde:

P = pressão

g = aceleração gravitacional

z = altura da coluna de água

v = velocidade

W = trabalho de eixo

E = energia perdida pelo atrito

Por se tratar de um sistema horizontal, sem mudança de diâmetro e com pressão constante, pode-se obter a Equação 3.7.

$$\hat{W}_u = \hat{E} f \quad (3.7)$$

Desta forma vemos que a energia necessária para o sistema é igual ao trabalho de eixo do impelidor. Este trabalho pode ser calculado através de análise dimensional (TERRON, 2012), pela Equação 3.8.

$$\hat{W}_u = N_{Po} \cdot N^3 \cdot D^5 \cdot \rho \quad (3.8)$$

Onde:

N = número de revoluções por segundo

D = diâmetro do impelidor

ρ = massa específica

N_{Po} = número de potência do impelidor

O número de potência depende de cada tipo de impelidor.

No caso particular do impelidor tipo pás retas inclinadas, o número de potência para o sistema turbulento é fixo em 1,2.

Já para o impelidor tipo Ribbon (âncora), pode ser calculado pela equação empírica 3.9.

$$N_{Po} = \frac{85}{Re} \cdot \left(\frac{H_i}{D} \right)^{-0,31} \cdot \left(\frac{h}{D} \right)^{0,48} \quad (3.9)$$

Onde

Re = número de Reynolds

H_i = distância do agitador ao fundo do tanque

h = altura do agitador.

O número de Re pode ser calculado pela Equação 3.10

$$\text{Re} = \frac{N \cdot D \cdot \rho}{\mu} \quad (3.10)$$

Onde

N = número de revoluções por minuto

μ = viscosidade

ρ = massa específica

3.6.2 Identificação do problema

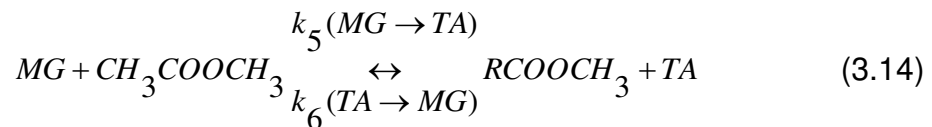
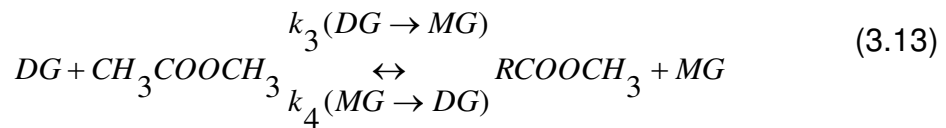
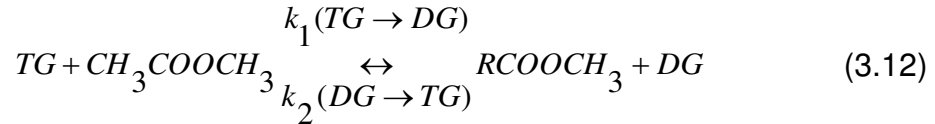
Primeiramente determina-se qual o volume necessário para obter a conversão máxima possível para a reação síntese através de catálise enzimática. De base da cinética da reação obtida por Xu et al (2005), utilizando o óleo de soja e o acetato de metila como reagentes, na razão molar de 1:12 (Óleo:Acetato). O único interesse na transesterificação citada foram as constantes cinéticas.

Antes ainda serão validados os dados experimentais obtidos da literatura acima citada, utilizando o Matlab[®] para obter as curvas de geração/consumo dos produtos e reagentes que participam da reação. A escolha pela catalise utilizando a enzima é apenas de interesse os parâmetros cinéticos da reação. A enzima não foi inserida como reagente ou sequer inclusa com material do processo.

A escolha da desta cinética foi feita de forma aleatória, o rendimento sequer foi comparado, apenas os dados foram utilizados. A reação completa é mostrada nas Equações 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14, apresentadas por Xu et al (2005).



Etapas da reação:



O Matlab[®] é um software comercial utilizado mundialmente para programação na área de engenharia. O mesmo pode ser empregado para programação, é possível implementar as equações da transesterificação, que são equações diferenciais ordinárias.

As equações implementadas no Matlab[®] são as taxas de reação para os triglicerídeos (TG), diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG), Biodiesel (Bio), Triacetilglicerol (Gly) e Acetato de metila (A), as equações de taxa de reação são mostradas nas Equações 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19, respectivamente.

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][A] + k_2[DG][Bio] \quad (3.14)$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][Bio] - k_3[DG][A] + k_4[MG][Bio] \quad (3.15)$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][A] - k_4[MG][Bio] - k_5[MG][A] + k_6[Gly][Bio]$$

(3.16)

$$\begin{aligned} \frac{d[Bio]}{dt} = & k_1[TG][A] - k_2[DG][Bio] + k_3[DG][A] \\ & - k_4[MG][Bio] - k_5[MG][A] + k_6[Gly][Bio] \end{aligned} \quad (3.17)$$

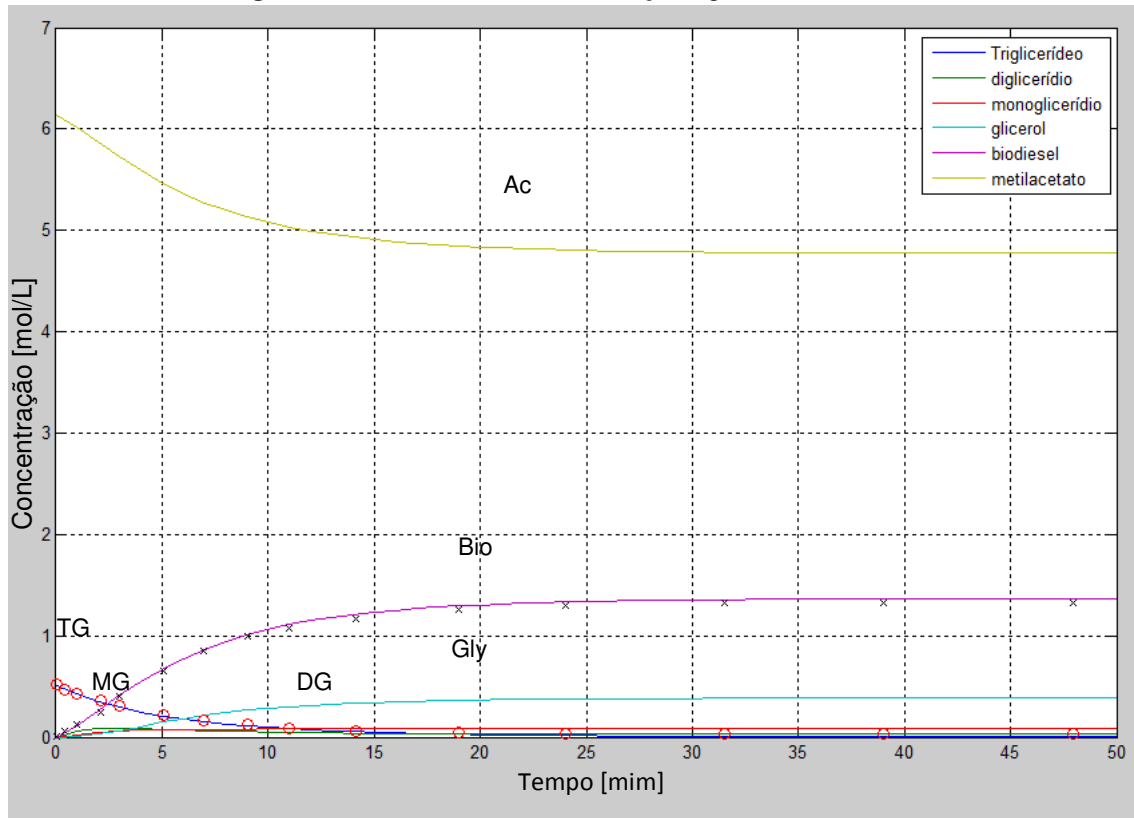
$$\frac{d[Gly]}{dt} = k_5[MG][A] - k_4[Gly][Bio] \quad (3.18)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[Bio]}{dt} \quad (3.19)$$

A programação utilizada para as equações acima no Matlab[®] é mostrada no APÊNDICE I.

O gráfico gerado pela implementação acima, plotado junto dos pontos experimentais trazidos por Xu et al (2005) é mostrado na Figura 3.2. Foi feita uma correlação usando o Matlab[®] para avaliar quão longe estão os pontos em relação à curva, a correlação entre os pontos para os triglicerídeos foi de 0,9974 e para o biodiesel 0,9996.

Figura 3.2 – Gráfico das concentrações gerado no Matlab.



3.6.3 Dimensionamento do CSTR

Após os resultados da correlação dos dados experimentais, a próxima etapa é determinar um balanço de massa que nos mostre a variação da concentração de acordo com o tempo médio de residência no interior do reator. Como o reator é ideal, não há perfil de concentração em função do volume do reator. Já que a concentração é uniforme em todos os pontos do volume, inclusive igual à da saída.

O estudo de como prever o dimensionamento de um CSTR para a transesterificação do óleo de *Thevetia Peruviana* utilizando um modelo transiente foi estudado. Porém não aplicável a fluidodinâmica computacional (OLATUNJI e AYOTAMUNO, 2014).

Em vista disto, utilizam-se as equações de conservação de massa para determinar um perfil de concentração em função do tempo médio de

residência. A equação do balanço global de massa para um reator CSTR é a mostrada abaixo na Equação 3.20:

$$F_{A0} - F_A + \hat{G} = \frac{dN_A}{dt} \quad (3.20)$$

Onde:

F_{A0} = vazão de alimentação do reator

F_A = concentração da saída

G = taxa de geração da espécie A dentro do reator

dN_A/dt = acúmulo da espécie química dentro do reator.

Considerando-se o termo de geração G como sendo o produto da velocidade de reação pelo volume do reator, teremos a equação 3.21.

$$F_{A0} - F_A + V \cdot -r_A = \frac{dN_A}{dt} \quad (3.21)$$

O sinal de negativo na velocidade de reação elucidada que a espécie A por ser reagente está sendo consumida, desta forma sua concentração tende a cair de acordo com o passar o tempo. Ao considerar que o acúmulo no reator é zero e o reator está em regime permanente, toda a massa que entra no volume de controle sai do volume de controle, desta forma o termo de acúmulo é zero. O lado direito da Equação 3.13 pode ser considerado igual a zero, obtendo assim a Equação 3.22.

$$F_{A0} - F_A + V \cdot -r_A = 0 \quad (3.22)$$

Ao dividir a equação 3.14 pela vazão volumétrica v_0 (m^3/s), obtém-se a equação 3.23 que relaciona a concentração em função do tempo médio de residência.

$$C_{A0} - C_A + \tau \cdot -r_A = 0 \quad (3.23)$$

Onde:

C_{A0} = concentração inicial da espécie A

C_A = concentração de A em um tempo t qualquer

Se o termo de geração for colocado para o lado esquerdo da igualdade e dividir os dois lados pelo tempo médio de residência temos a equação 3.24.

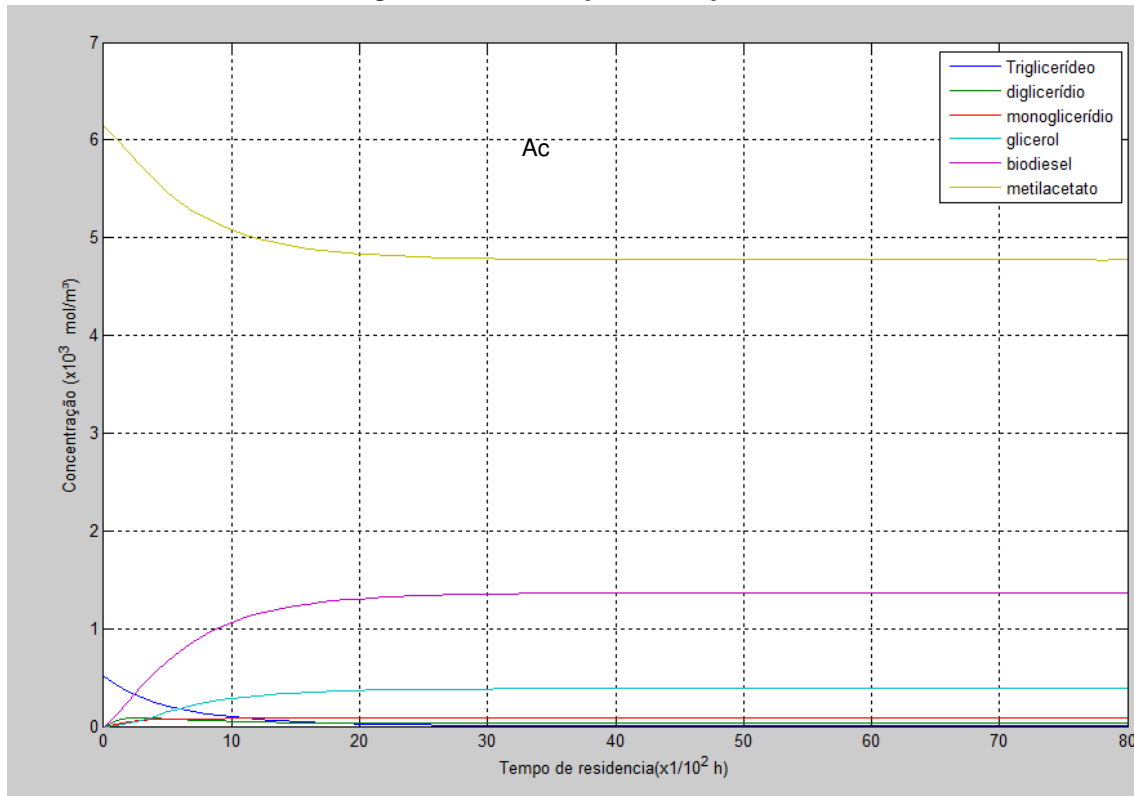
$$\frac{C_{A0} - C_A}{\tau} = r_A \quad (3.24)$$

Ao aproximar o valor da concentração de saída C_A , a um limite infinitesimal, e da mesma forma procedendo com o tempo médio de residência, obtém-se a equação 3.25.

$$\frac{dC_A}{d\tau} = r_A \quad (3.25)$$

Desta forma obtém-se a variação da concentração de acordo com o tempo médio de residência para um reator CSTR. O gráfico obtido no Matlab[®], Figura 3.3, mostra a variação da concentração versus o tempo médio de residência

Figura 3.3 – simulação da reação no Matlab®.



De base da variação da concentração pelo tempo médio de residência, basta apenas dividir o valor do tempo de residência pela vazão volumétrica de entrada, que é de 1,11 L/s. Para a simulação com a vazão mássica de 1 Kg/s e como a massa específica média da solução de entrada é 900 Kg/m³, obtém-se o volume do reator necessário para a máxima conversão de triglicerídeos em biodiesel.

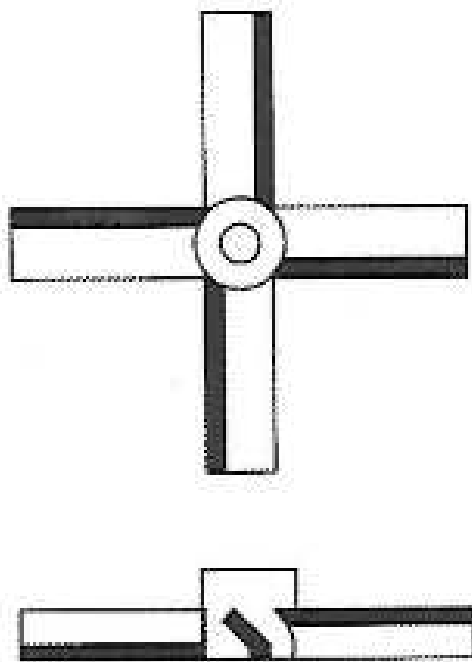
3.7 Geometria

Como mostrado anteriormente, o volume esperado de um CSTR para obter uma conversão máxima é de aproximadamente 2,5 m³. Por se tratar de um reator agitado, é necessário o desenvolvimento de um impelidor para que aconteça a agitação necessária para homogeneizar a mistura dos reagentes.

À fim de obter a mesma concentração em todos os pontos do tanque, para que a reação se processe o mais próximo da idealidade.

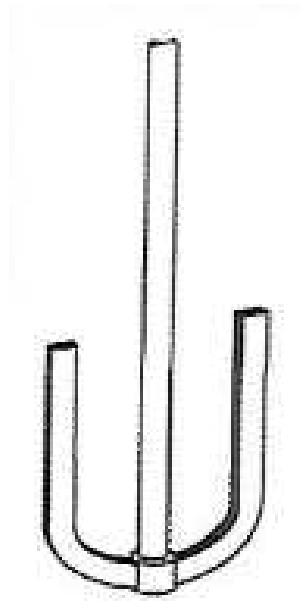
Os impelidores a serem comparados são o pás retas inclinadas e o tipo âncora, conforme mostrado o equipamento real nas Figuras 3.4 e 3.5 respectivamente.

Figura 3.4 – impelidor tipo pás retas inclinadas



Fonte – Terrom, 2012

Figura 3.5 - Misturador tipo Ribbon (âncora)



Fonte – Terrom, 2012

Baseado na planta piloto de biodiesel do CETENE localizada na cidade de Caetés-Pe, empiricamente a melhor relação a melhor configuração para um reator de biodiesel em relação entre diâmetro e altura é $H=2D$, de forma a maximizar a reação. Desta forma as dimensões do reator foram obtidas pelas Equações 3.26 e 3.27:

$$H = 4.r \quad (3.26)$$

$$H.\pi r^2 = 2,5 \quad (3.27)$$

Com duas equações e duas incógnitas, a solução das equações apresenta valores de $D = 2.r = 1,16$ m e $H = 2,33$ m.

É necessário projetar um reator com $D = 1,16$ m e $H = 2,33$ m, com um impelidor que deverá ocupar 60% do diâmetro interno do reator. Para o tipo pás retas inclinadas o diâmetro do impelidor é de aproximadamente 0,7 m, já o tipo

Ribbon pode ocupar em torno de 85% do diâmetro do reator, tendo aproximadamente 1 m de diâmetro.

O software utilizado para o design do equipamento foi o DesignModeler que está disponível no pacote de softwares do Workbench[®]. A técnica de construção da geometria foi dividida em duas etapas: primeiro o design do impelidor e depois a construção da geometria do tanque circundando o impelidor.

O impelidor foi colocado a uma altura de 50 cm do fundo do reator, em ambos os modelos, de modo aleatório, pois a posição não será parâmetro para avaliação do rendimento da reação deste trabalho. Porém ressaltando que a posição e a quantidade de pás é sim parâmetro que interfere nas condições e no modelo do processo.

Cada impelidor tem um número de potência característico, no caso do impelido pás retas inclinadas o número de potência igual a 1,2. Já para o impelidor tipo Âncora o número de potência tem que ser calculado através de equação por análise dimensional, Figuras 3.6 e 3.7.

Figura 3.6 – impedor tipo Ribbon (Âncora)

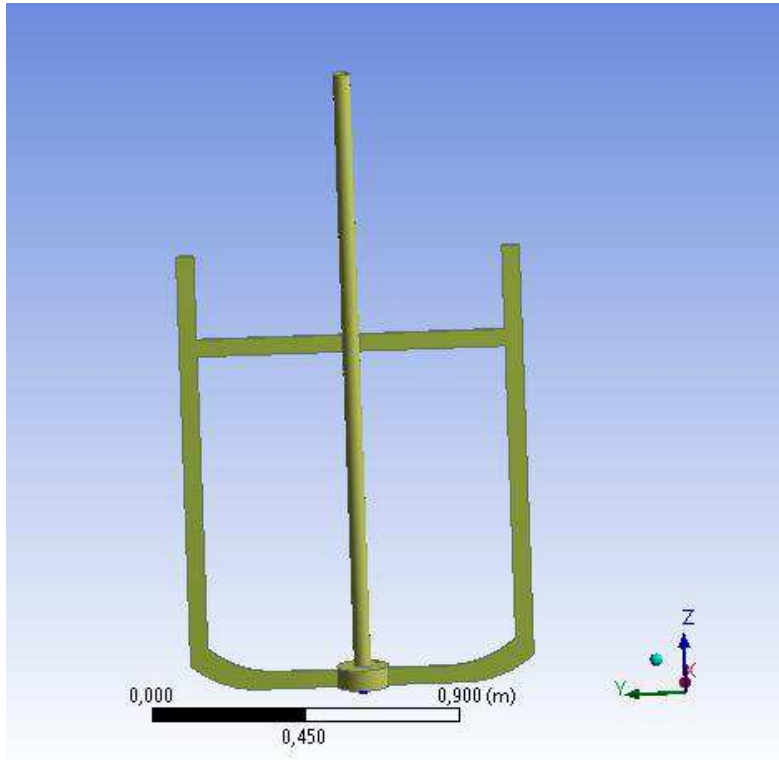
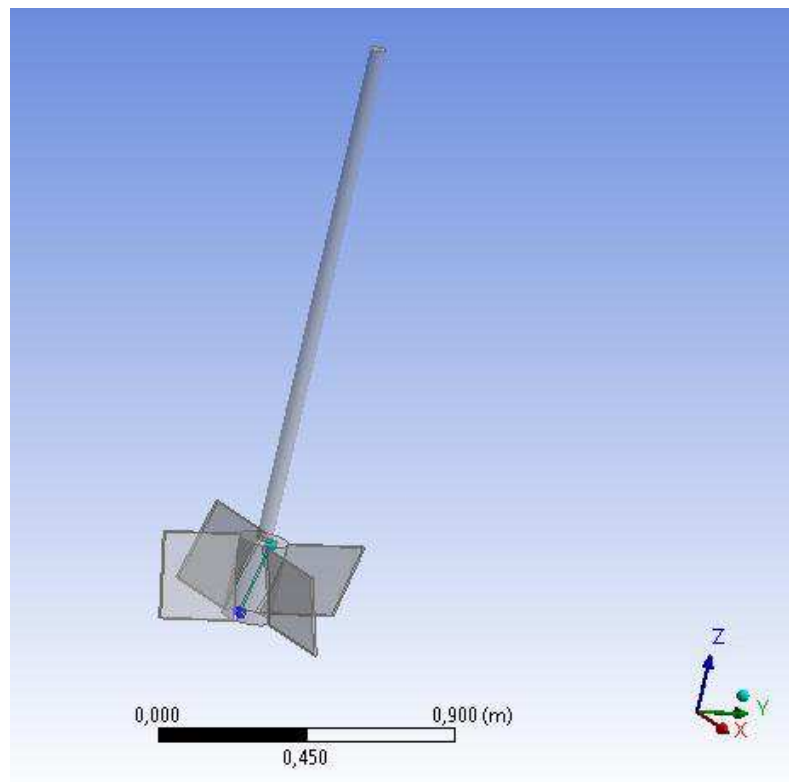


Figura 3.7 – impedor de pás retas inclinadas



As dimensões dos impelidores estão disponíveis na Tabela 3.1.

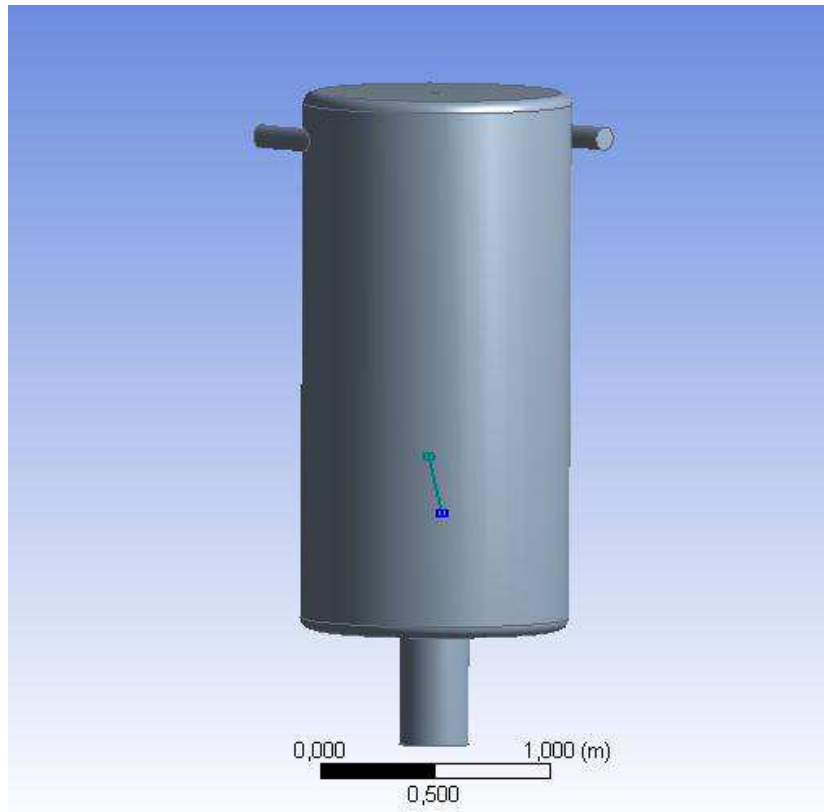
Tabela 3.1 – Características dos impelidores

	<i>Pás retas inclinadas</i>	<i>Âncora</i>
<i>Diâmetro (m)</i>	0,68	0,95
<i>Altura (m)</i>	1,22	1,22
<i>Altura em relação ao fundo (m)</i>	0,5	0,5
<i>Inclinação das pás (°)</i>	60	0

O Impelidor pás retas inclinadas é indicado para fluidos viscosos, assim como o óleo utilizado na simulação deste processo. Outros tipos de impelidores podem ser utilizados afim de comparar suas respectivas homogeneizações do processo, porém aqui apenas o de pás retas inclinadas será utilizado.

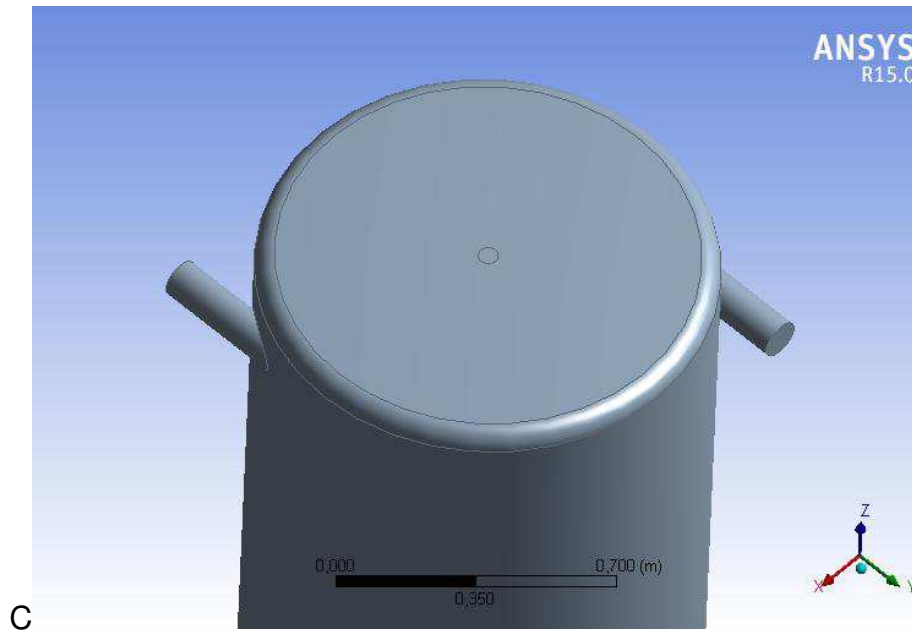
A geometria do tanque foi construída com a técnica 'inclusuri', esta técnica é aplicada quando não se deseja conhecer a influência de massa ou térmica que o impelidor tem sobre o fluido de mistura. Como o objetivo aqui não é avaliar a transferência de calor, visto que consideramos o sistema isotérmico, a utilização deste modelo nos permite mais facilmente elaborar o design do reator. Optou-se por arredondar o fundo e o topo do reator afim de diminuir o acúmulo de massa e facilitar o cálculo dos resíduos. O reator é mostrado na Figura 3.8.

Figura 3.8– Reator CSTR



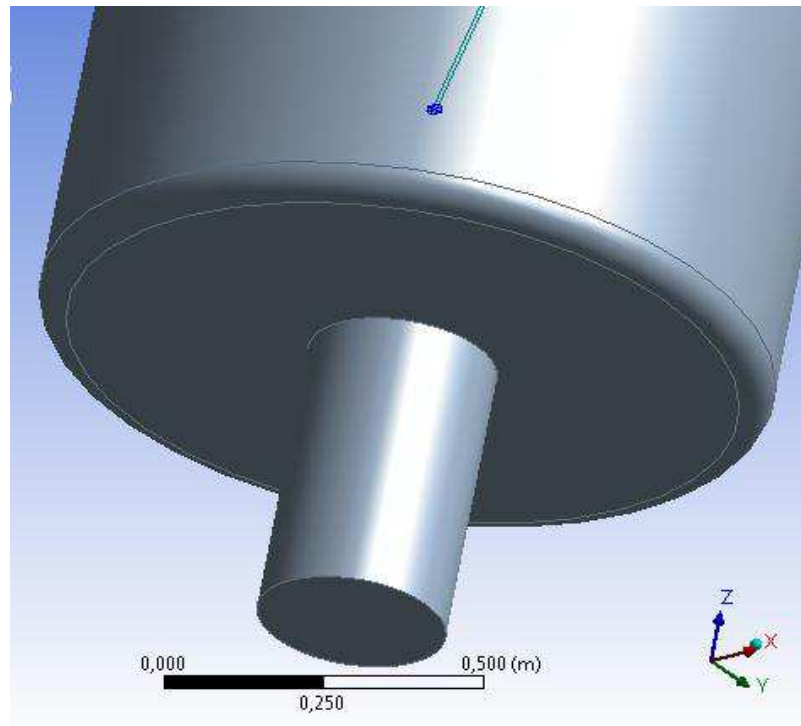
Colocou-se duas entradas opostas nas laterais do tanque, afim de tentar aumentar a homogeneização nos primeiros volumes do reator, conforme mostrado na figura 3.9.

Figura 3.9 – Vista das entradas do reator



A saída do fluido foi posicionada no fundo do reator para contar com o fator gravidade, dispensando assim um equipamento para deslocar fluido. Entretanto a posição da saída, assim como as entradas, também pode ser fator de estudo quanto ao rendimento da reação. O diâmetro de saída é o dobro do diâmetro das entradas no valor de 20 cm, como mostra a Figura 3.10.

Figura 3.10 – Vista da saída do reator.



3.8 Malha

A malha foi desenvolvida no software da ANSYS® Meshing, presente no pacote do Workbench, sendo gerada de forma padrão, com volumes do tipo tetraedricos. A fim de obter uma melhor resposta dos resultados, optou-se por fazer um refinamento nas partes superior e inferior das paredes do tanque, assim como nas pás do impelidor, visto que já foi mencionado que a modelagem desta área de suma importância para uma boa resolução do problema.

Ao final, a malha obtida continha em torno de 1,4 milhão de elementos. O que por se tratar de uma geometria complexa por ter duas partes interligadas, é de se esperar esta quantidade de elementos, 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14.

Figura 3.11 – Malha do reator

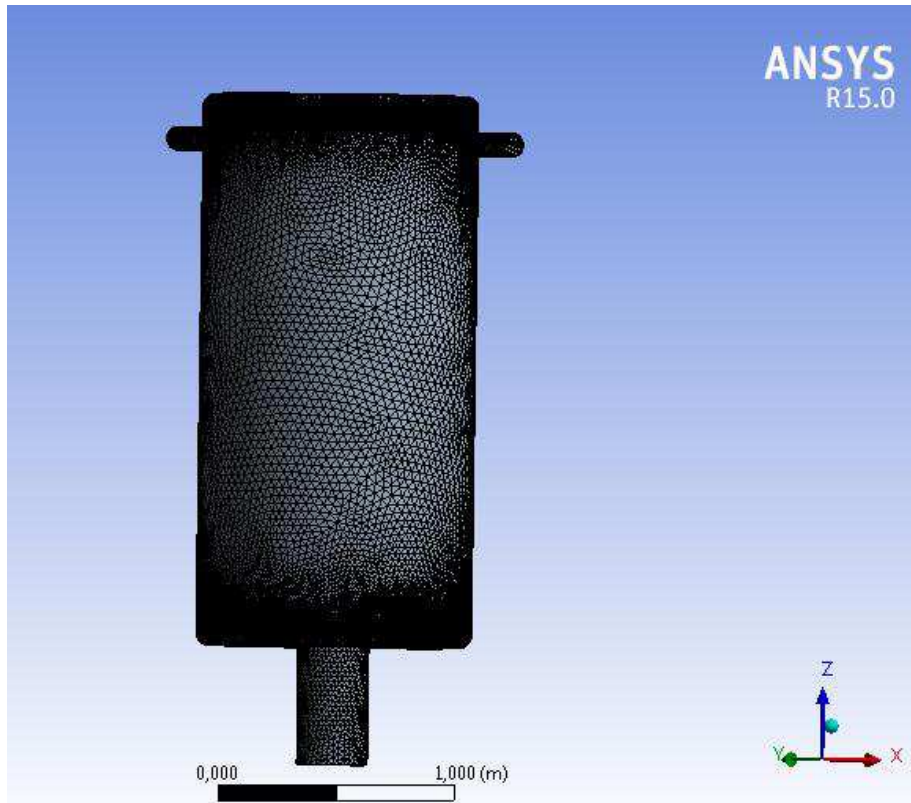


Figura 3.12 – malha das quinas do reator

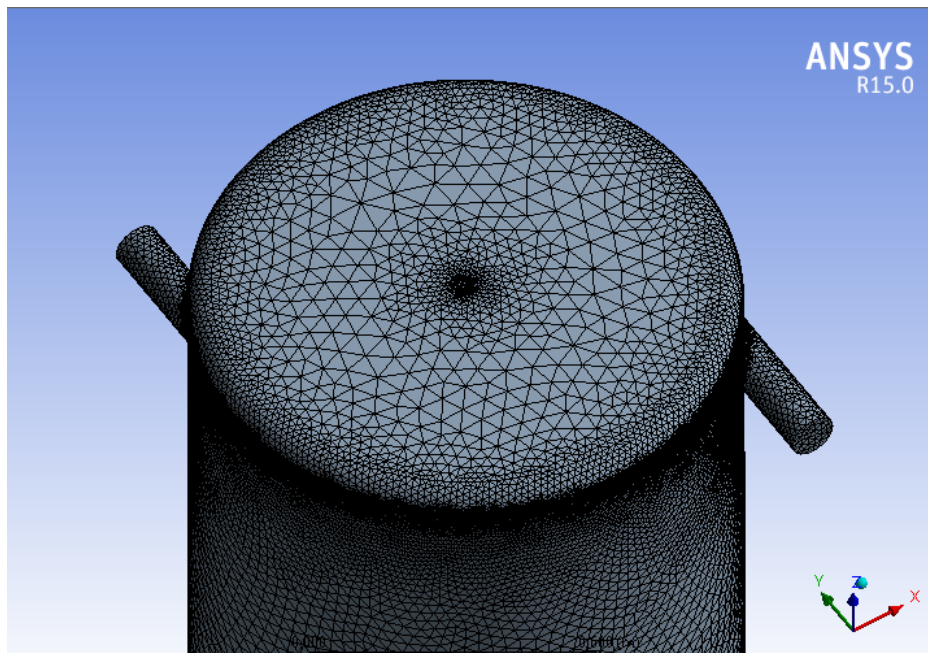


Figura 3.13 – malha do impelidor pás retas inclinadas

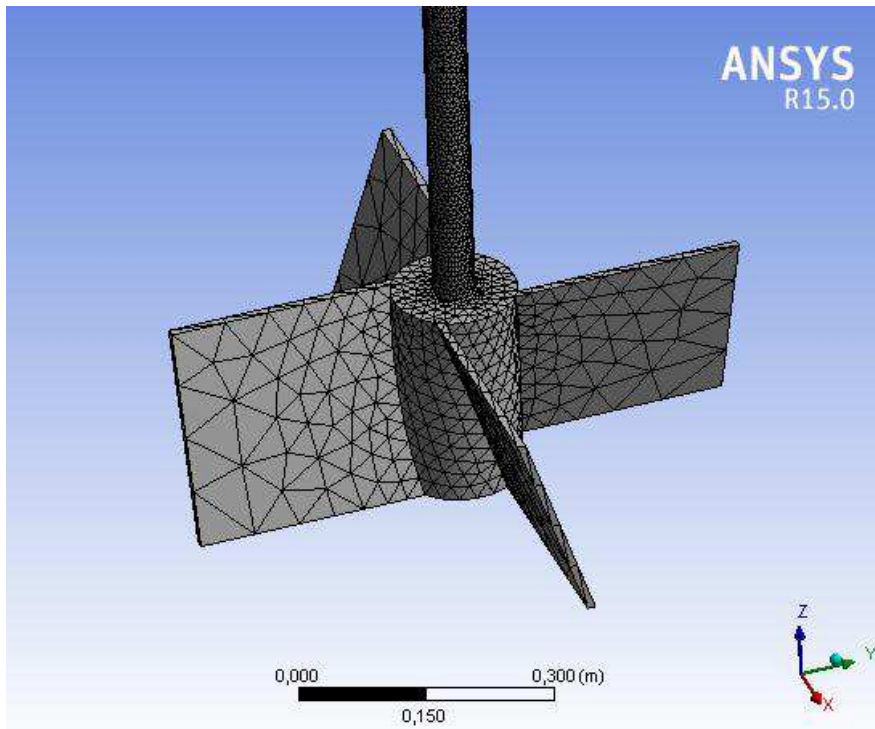
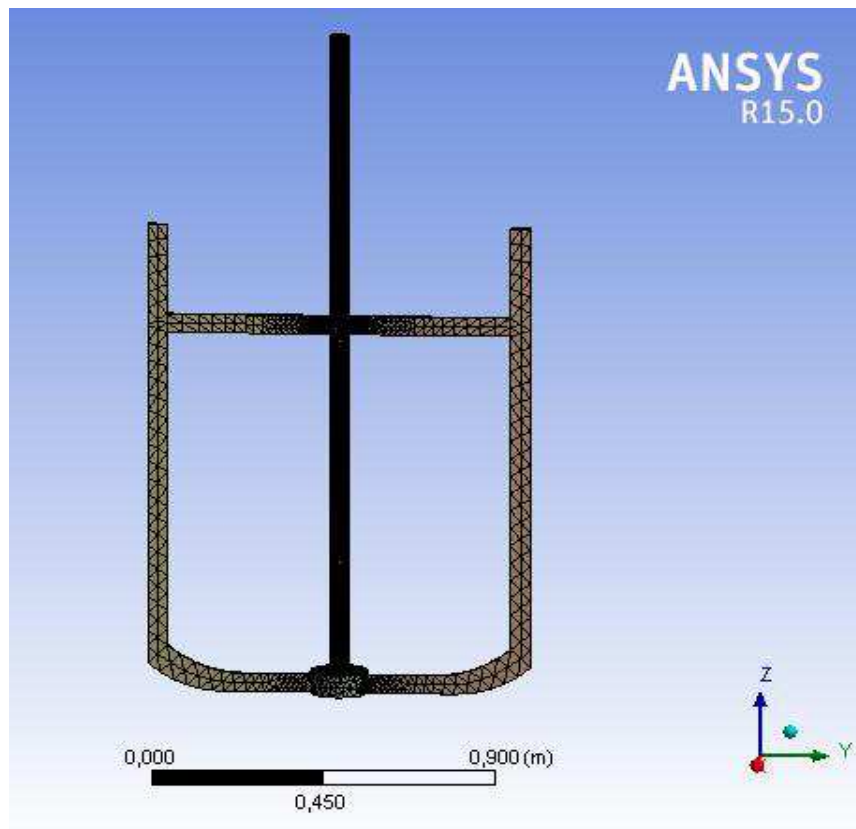


Figura 3.14 – malha do impelidor tipo Ribbon



3.9 CFX-pré (setup)

Nesta etapa, todas as condições de contorno do processo foram fornecidas afim de obter o modelo fluidodinâmico, aqui é onde começará a utilização de fato o programa CFX. A simulação com conduzida em regime permanente de forma a simular um reator operando continuamente, operação muito utilizada na indústria de biodiesel.

3.9.1 Materiais

Primeiramente tiveram que ser criados os materiais que aparecerão nas reações. Os triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, biodiesel, acetato de metila e o triacetilglicerol. As propriedades dos compostos foram obtidas da literatura.

Aliyu, et al (2011), determinaram experimentalmente a densidade do Biodiesel, tendo como resultado o valor de 0,8634 g/mL. Já os autores Forero et al (2012) determinaram algumas propriedades termo físicas de alguns óleos e o do triacetilglicerol, porém as determinações foram obtidas como curvas para diferentes temperaturas, aqui a temperatura é constante e o processo é isotérmico. Os parâmetros dos tri, di e monoglicerídeos foram obtidos do banco de dados do software ASPEN PLUS[®] que dispõe de um modelo exemplo de uma planta de produção de biodiesel, os dados são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Propriedades dos compostos da mistura

<i>Composto</i>	<i>Massa molar (Kg/Kmol)</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Capacidade calorífica (Cp) (J/Kg.K)</i>
<i>Triglicerídeos</i>	882	0,8908	1960
<i>Diglicerídeos</i>	668	0,845	1956
<i>Monoglicerídeos</i>	454	0,985	1968
<i>Acetato de Metila</i>	74	0,932	508
<i>Biodiesel</i>	288	0,8634	2400
<i>Triacetilglicerol</i>	228	1,262	2187

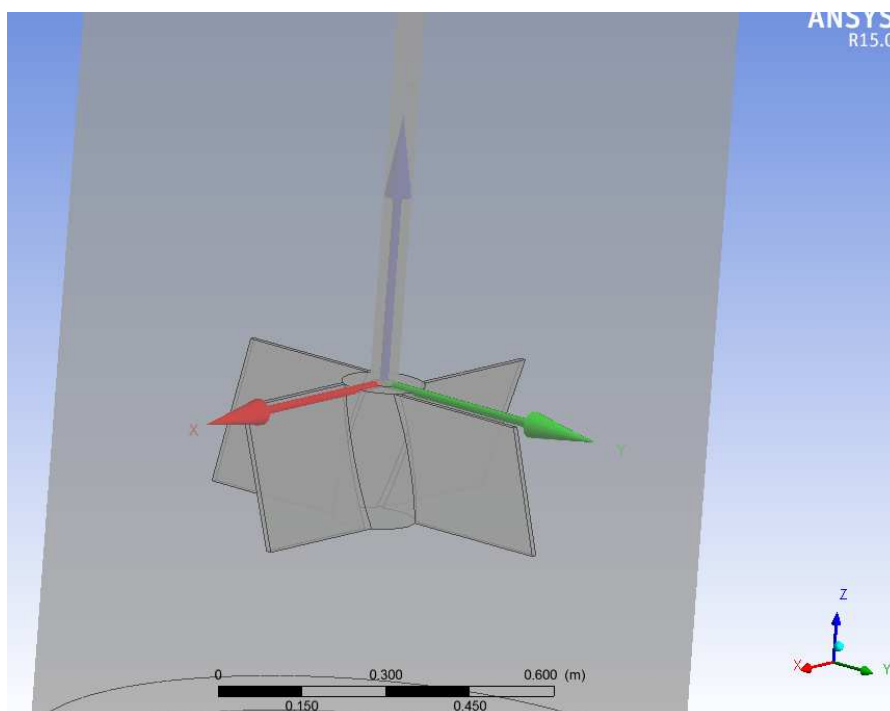
É necessário ressaltar que o óleo de soja é uma mistura de inúmeros tipos de triglicerídeos, que por sua vez são formados de agrupamentos de diferentes monoglicerídeos. Desta forma os valores trazidos na tabela 3.1 referem-se aos valores médios das propriedades individuais dos ácidos encontrados em maior quantidade relatado na literatura, que são o ácido Linolênico e o ácido Linoleico. Da mesma forma o procedimento foi utilizado para os diglicerídeos e monoglicerídeos.

A próxima etapa foi a criação de um material de composição variável contendo todos os componentes da reação. Optou-se por colocar uma entrada apenas para os triglicerídeos e uma outra apenas com entrada de acetato de metila, ambas com vazão mássica de 0,5 Kg/s. De modo que ao passar do volume do reator os outros compostos pertencentes a reação, começarão a aparecer.

3.9.2 Domínios

Para modelar o problema o equipamento foi dividido em dois domínios, o domínio impelidor e o domínio tanque. O domínio impelidor, foi configurado como um sólido imerso (*immersed solid*) que tem possibilidade de rotacionar em torno de um eixo definido, como mostra a Figura 3.15.

Figura 3.1 – eixo de orientação sobre as pás.



Esta condição somente pode ser utilizada porque não é de interesse deste trabalho, estudar a transferência de calor e massa que pode ocorrer entre o fluido e as pás do impelidor. O domínio do tanque (reator) foi definido como um domínio fluido e estático, como sendo o material de composição variável. A densidade do domínio pode ser aceita como a densidade da mistura trazida no experimento estudado com o valor de 900 Kg/m^3 . O parâmetro da aceleração gravitacional foi inserido no valor de $9,8 \text{ m/s}^2$ do eixo $-z$, com o elemento acetato de metila como “constraint” e os demais com transporte.

As entradas do reator foram “setadas” como sendo “inlet” onde apenas é permitida a entrada de matéria no sistema. A saída foi considerada uma

“outlet”, por isso fez-se necessário a implementação do fator de relaxamento. Pois as primeiras simulações apresentaram “overflow” impossibilitando a obtenção de resultados, após a implementação do fator, o sistema conseguiu convergir quase todos os parâmetros, o que será abordado no capítulo 4.

3.10 Reação de transesterificação

As reações foram inseridas na aba “expressions” e colocadas de forma onde as constantes da literatura tiveram de ser convertidas para as unidades do SI, como mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Valor das constantes de velocidades das reações de transesterificação (Xu, 2005)

Constantes	<i>l/mol.min</i>	<i>m³/mol.s</i>
<i>k1</i>	0,0311	0,001866
<i>k2</i>	0,0176	0,001056
<i>k3</i>	0,1124	0,00674
<i>k4</i>	0,1271	0,00762
<i>k5</i>	0,1129	0,00671
<i>k6</i>	0,0915	0,00549

Fonte – Adaptada de Xu et al, 2005

Como o CFX apenas considera fluxos mássicos todas as equações das taxas tiveram de ser multiplicadas pela passa molar de cada espécie para que passe de mol para massa, como mostra a equação 3.28.

$$r_A = (-k_\alpha * [A] * [B] - k_\beta * [C] * [D]) * MMA \quad (3.28)$$

Onde a equação entre parênteses é uma equação genérica que pode ser de qualquer espécie da reação de síntese do biodiesel, o termo entre colchetes é a concentração de cada espécie e MMA é a massa molar da

espécie A. Desta forma tornou-se necessário colocar nas expressões, todas as massas molares das substâncias que estão presentes na reação.

3.11 Deslocamento de malha

Para sistemas de configuração rotacional como o deste trabalho o CFX tem de calcular a deformação da malha, o mesmo faz isto calculando o movimento dos nós nas regiões de fronteira. O movimento de todos os outros nós restantes é determinado pelo modelo de movimento de malha, que momentaneamente o CFX está limitado ao “*Displacement Diffusion*”. Neste modelo os deslocamentos aplicados sobre os domínios ou seus limites são estendidos aos demais pontos, resolvendo a Equação 3.29.

$$\nabla \cdot \left(\Gamma_{disp} \nabla \delta \right) = 0 \quad (3.29)$$

Onde δ representa o movimento relativo prévio dos locais anteriores, Γ_{disp} é a rigidez da malha, que determina o grau em que as regiões dos nós movem-se em conjunto. Esta equação é resolvida em no início de cada iteração no caso se sistemas em regime permanente.

3.12 Fator de relaxamento

O fator de relaxamento é utilizado quando o modelo apresenta dificuldade de convergência no solver, o fator de relaxamento diminui o espaço entre os laços, fazendo com que os resíduos tendam a diminuir.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CFX-Solver

Os cálculos de convergência foram executados utilizando um Computador ASUS com processador Intel Core i7[®], levado um tempo médio de 6 dias para a total convergência dos resíduos (massa, energia e momento). O tempo se mostra elevado pela alta complexidade do problema onde não há reação química e rotação interna do sistema.

É possível ver também, que o resíduo de massa dos monoglicérides não atinge o valor mínimo do resíduo, porém permanece constante após atingir um valor próximo a 10^{-4} . Não é o ideal, porém pela constância e por todas as outras variáveis terem atingido o valor mínimo, analisa-se o resultado afim de reconhecer se o modelo representa bem o experimental.

No relatório de iterações, nota-se que a soma das frações mássicas permanece constante todos igual a 1. No começo da simulação, até cerca de 10000 iterações não ocorria devido ao sistema ser altamente inconstante devido a rotação das pás, fazendo que os balanços principalmente de velocidade tenham dificuldade em fechar.

O limite do resíduo foi estipulado em 10^{-4} para todos os parâmetros. Os resultados das conversões são mostrados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Figura 4.1 – Gráfico da convergência para os resíduos de massa e velocidade

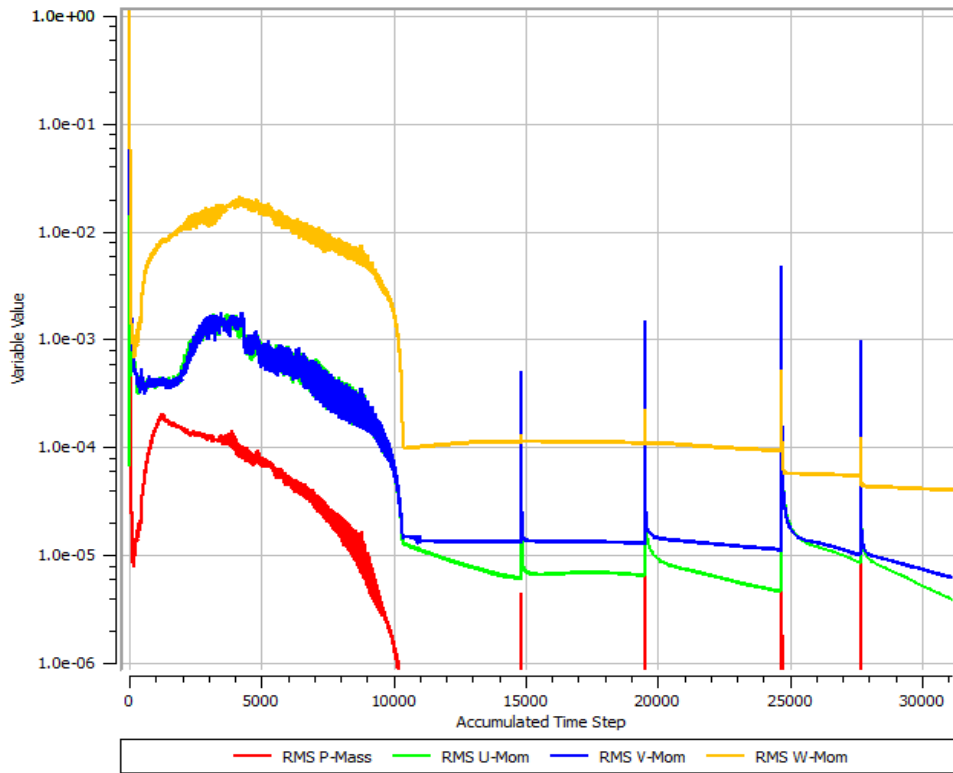


Figura 4.2 – Gráfico da convergência para os resíduos turbulência

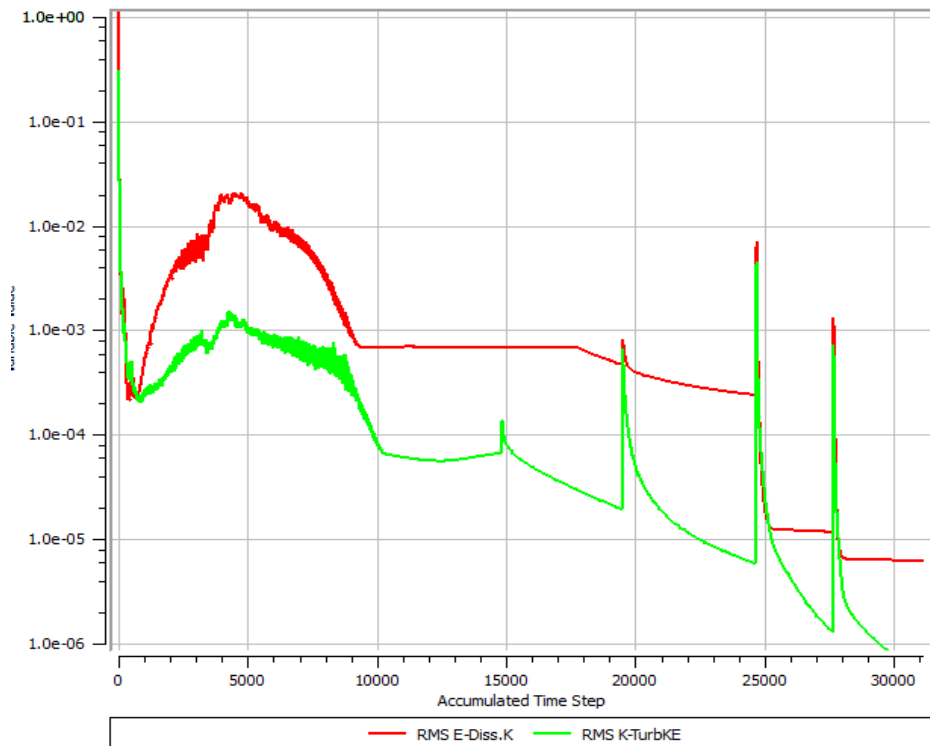
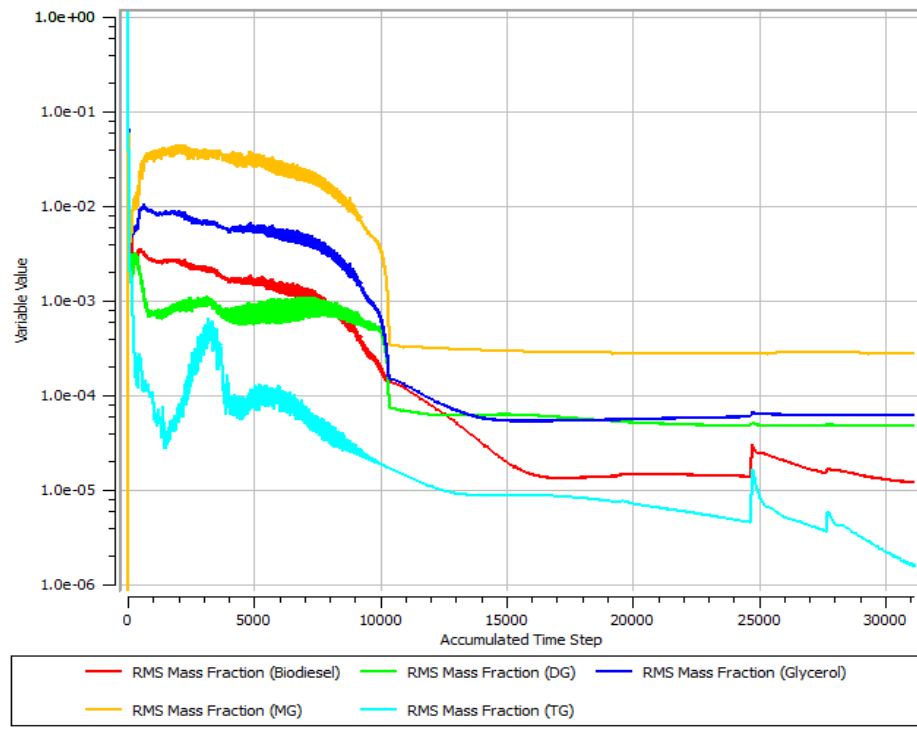


Figura 4.3 – Gráfico da convergência para os resíduos das frações mássicas para todos os componentes da mistura



4.2 Resultados (CFX Post)

4.1.1 Linhas de Fluxo (streamlines)

Ao analisar as linhas de corrente no interior do reator, nota-se que o deslocamento das linhas dentro do reator segue uma tendência curvilínea. Boa parte influenciada pelas entradas tangenciais e tendendo a aumentar este perfil com o aumento da rotação dos impelidores. Conforme mostrado nas Figuras 4.4 e 4.5 para o impelidor pás retas inclinadas nas rotações de 5 e 60 RPM.

Figura 4.4 – Gráfico da convergência para os resíduos das frações mássicas para todos os componentes da mistura

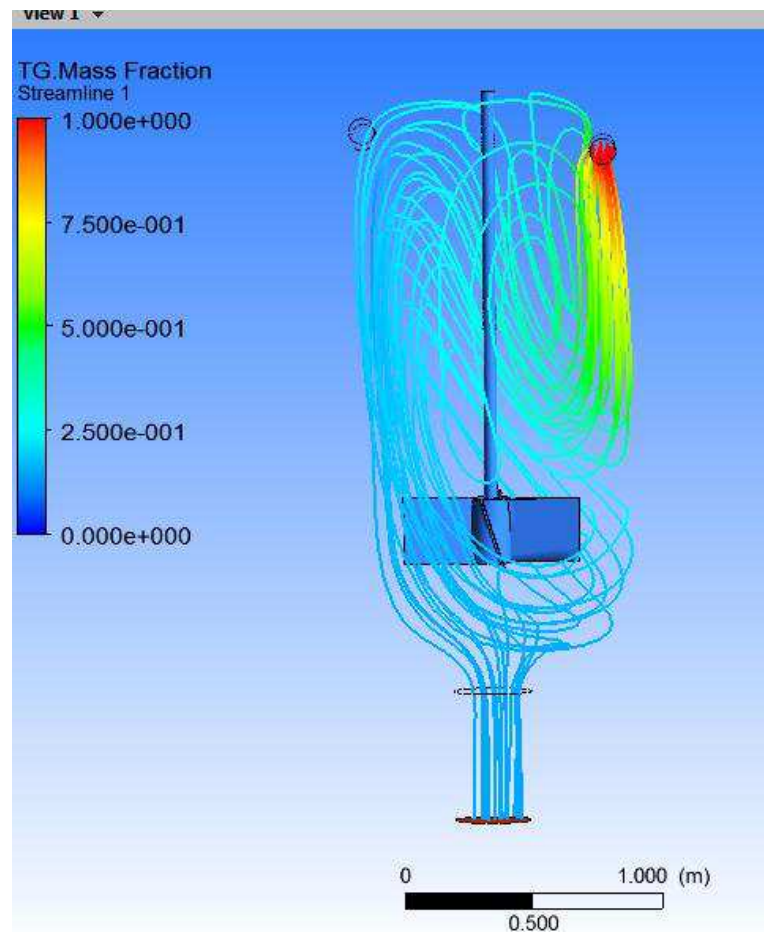
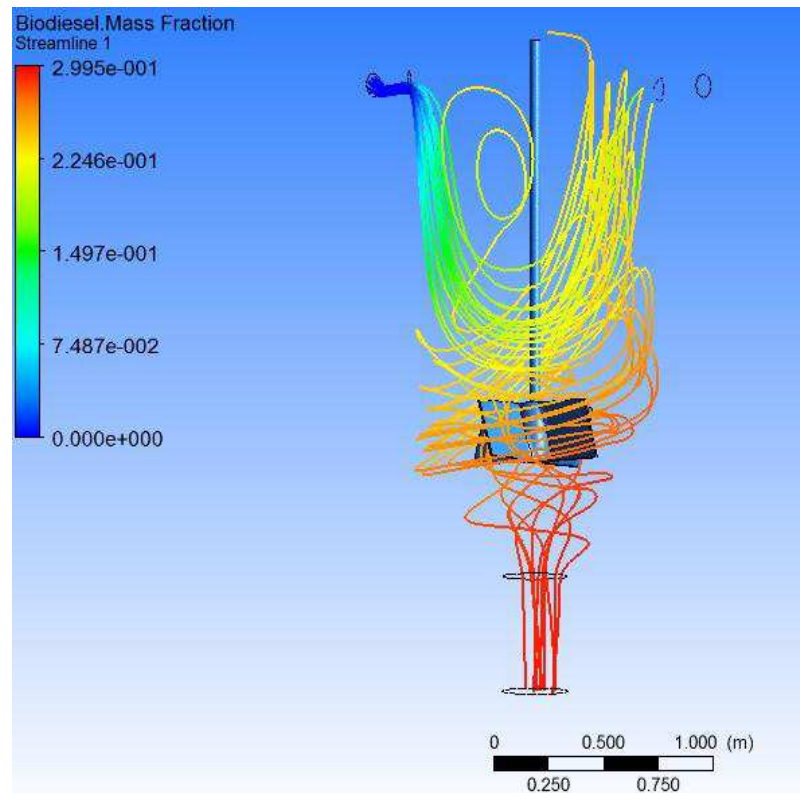


Figura 4.5 – Gráfico da convergência para os resíduos das frações mássicas para todos os componentes da mistura



Quando comparados os tipos de impelidores, observa-se que o impelidor tipo âncora consegue homogeneizar mais partes do reator do que o tipo pás retas inclinadas. Devido ao seu formato, como mostram as Figuras 4.6 e 4.7 para a velocidade de rotação de 20 RPM.

Figura 4.6 – linhas de fluxo para o impelidor tipo Âncora para a velocidade de rotação de 20 RPM

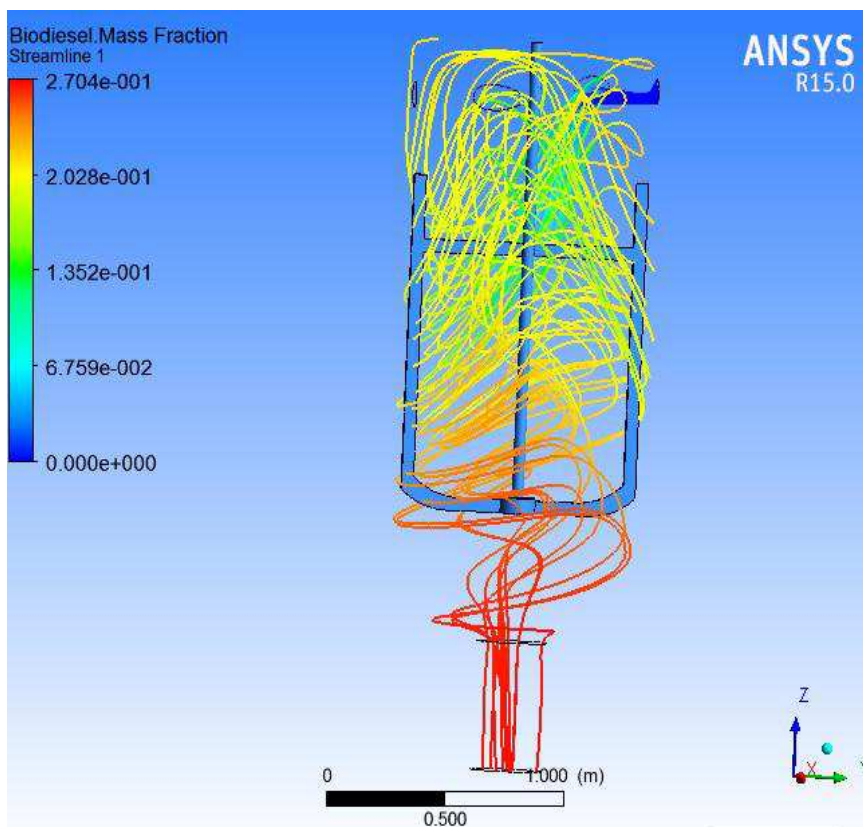
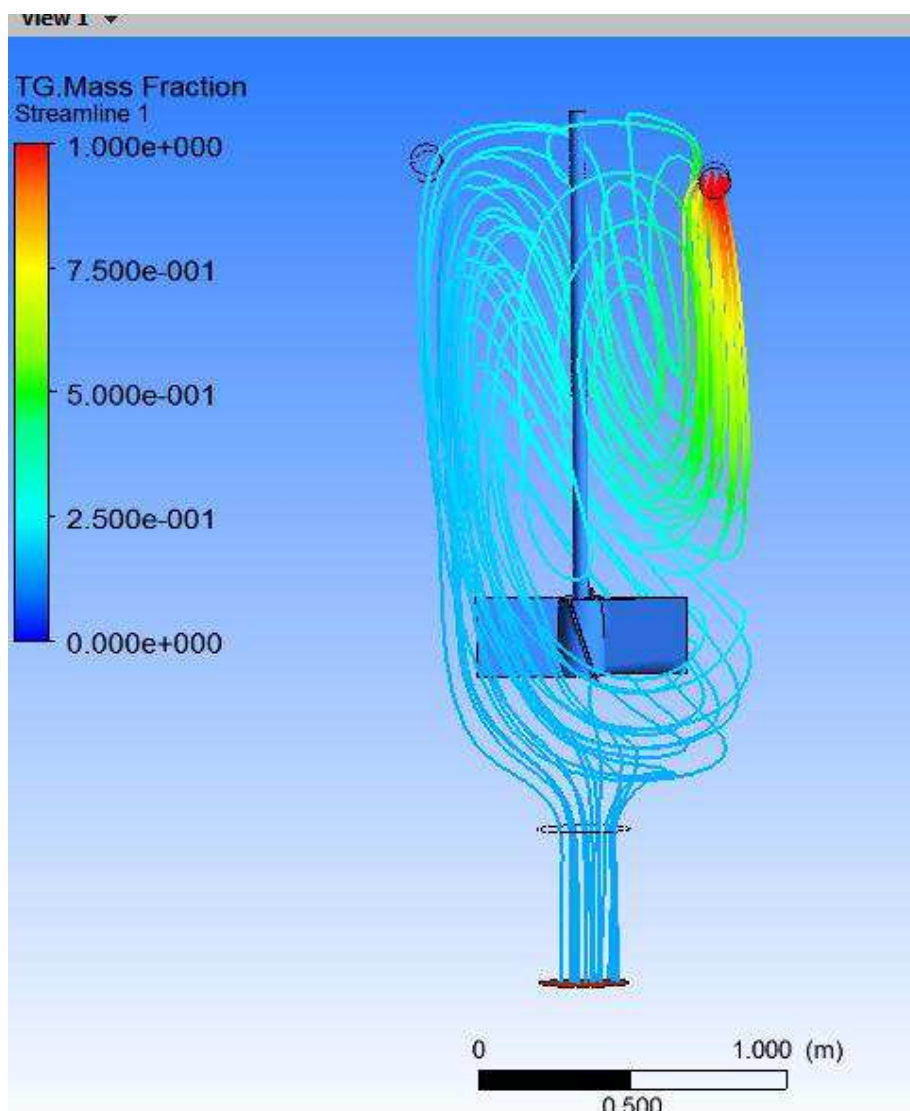


Figura 4.7 – linhas de fluxo para o impelidor pás retas inclinadas para a velocidade de rotação de 20 RPM

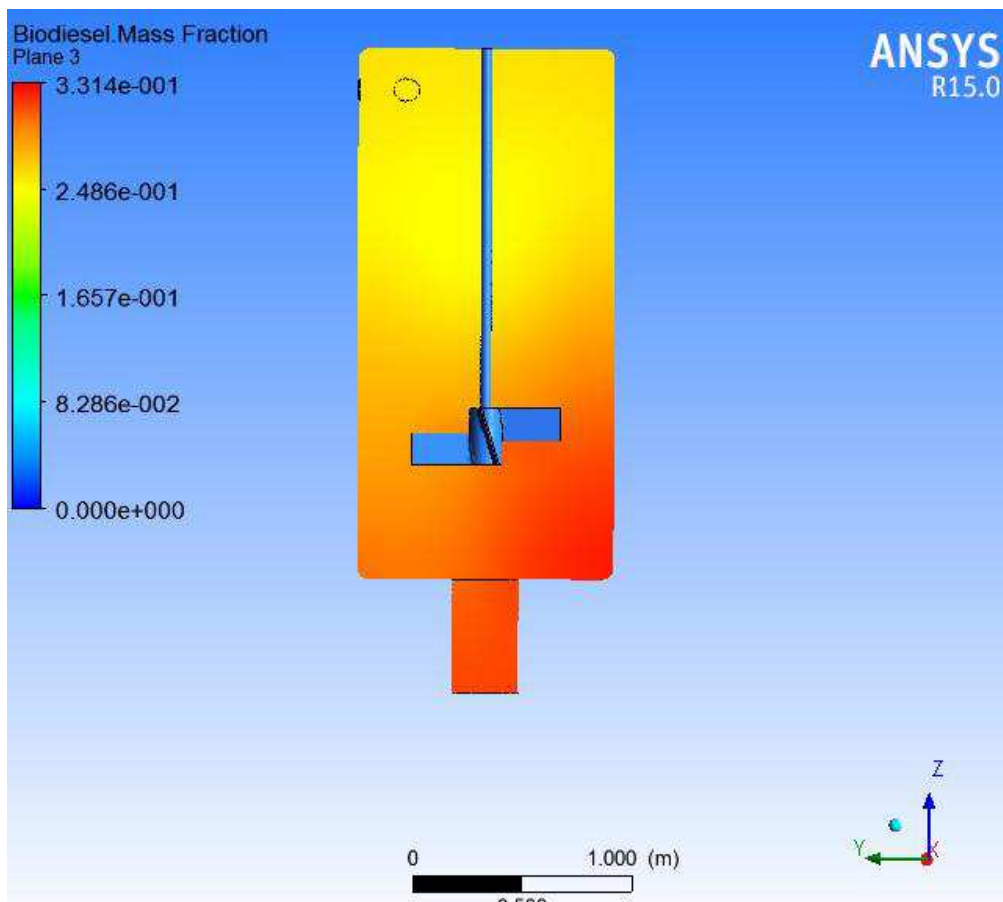


4.1.2 Conversão

Como foram implementadas as seis reações químicas da transesterificação do óleo de soja, o esperado é que as velocidades das reações variem a medida que o escoamento ocorre. A formação e consumo dos constituintes do sistema é obtida de forma exatamente como o esperado mostrando que o modelo cinético pode ser de fato aplicado ao caso.

Os resultados das simulações estão de acordo com o esperado para a síntese do biodiesel, mostrando um início na parte superior do tanque com um aumento durante o escoamento para o fundo. Como mostra a Figura 4.8, que traz um plano normal ao reator para a fração mássica de biodiesel do impelidor tipo pás retas inclinadas.

Figura 4.8 – Fração mássica de biodiesel para o impelidor pás retas inclinadas



Quando comparados os dois tipos de impelidores, vê-se que os mesmos têm bastante semelhança no perfil da fração mássica de biodiesel, ou seja, a progressão de cores mostrada pelo plano assemelha-se. O que leva a confirmar que realmente o modelo assumido representa um CSTR que tem composição praticamente invariável, mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10, para a rotação de 40 RPM.

Figura 4.9 – Perfil da fração mássica de biodiesel para a rotação de 40 RPM para o impelidor pás restas inclinadas

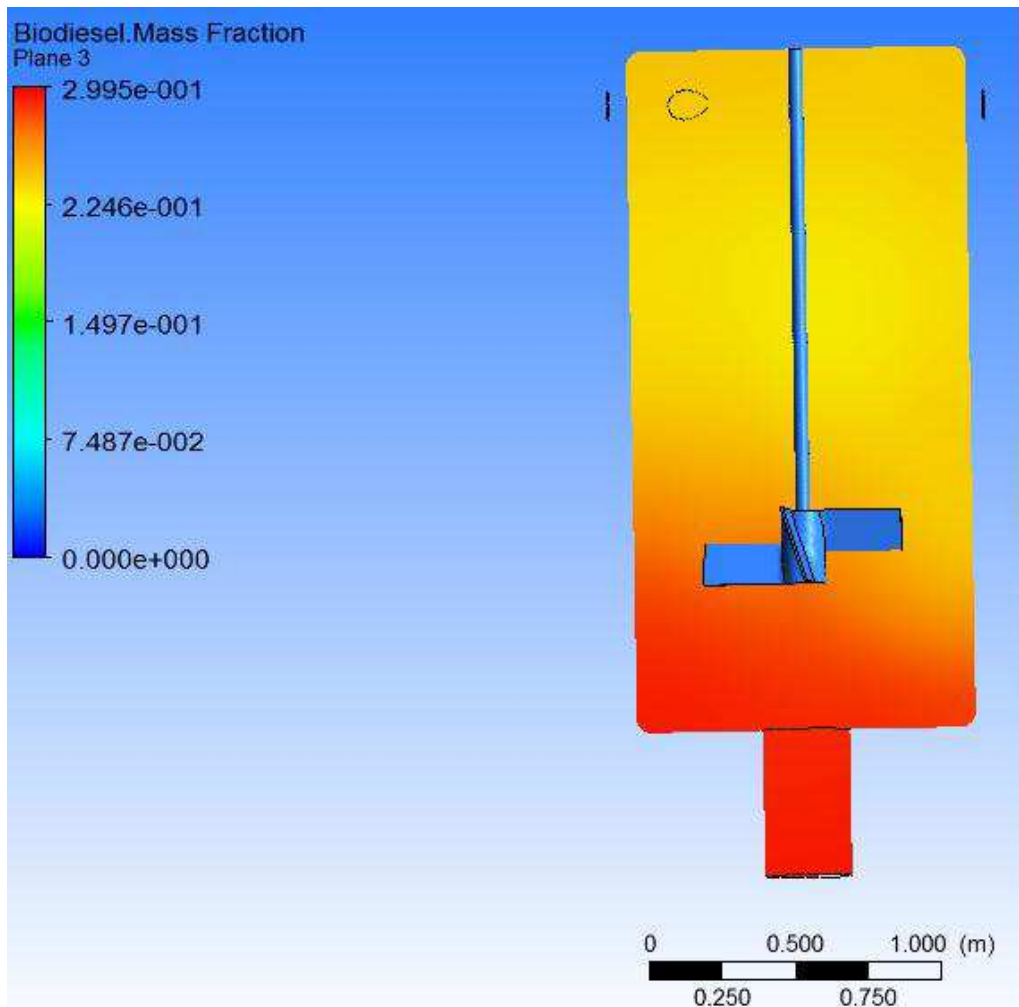
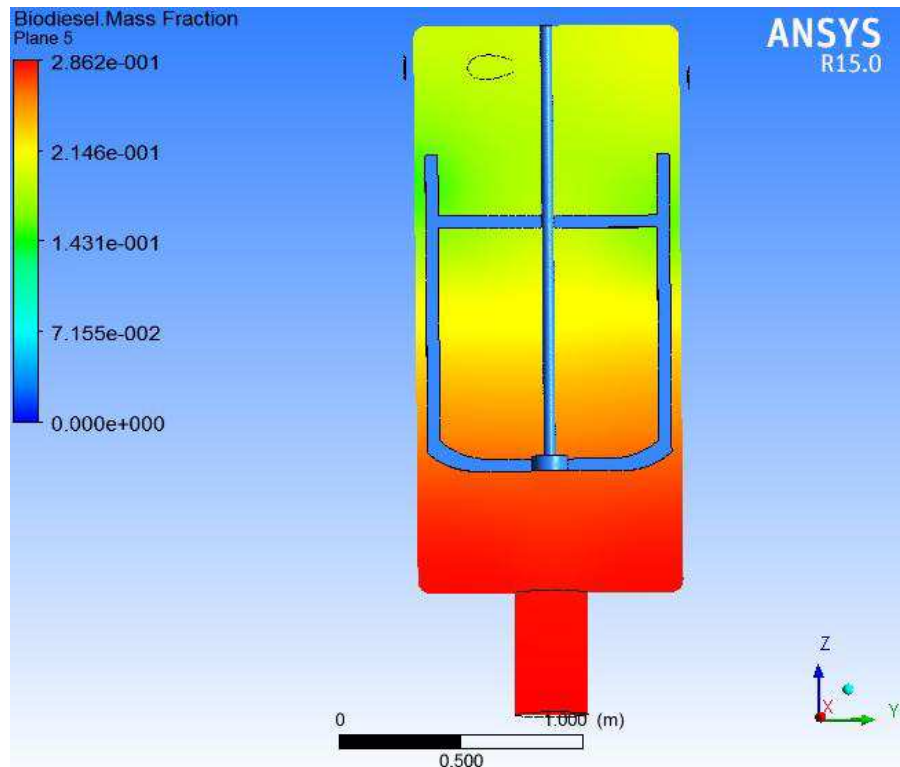
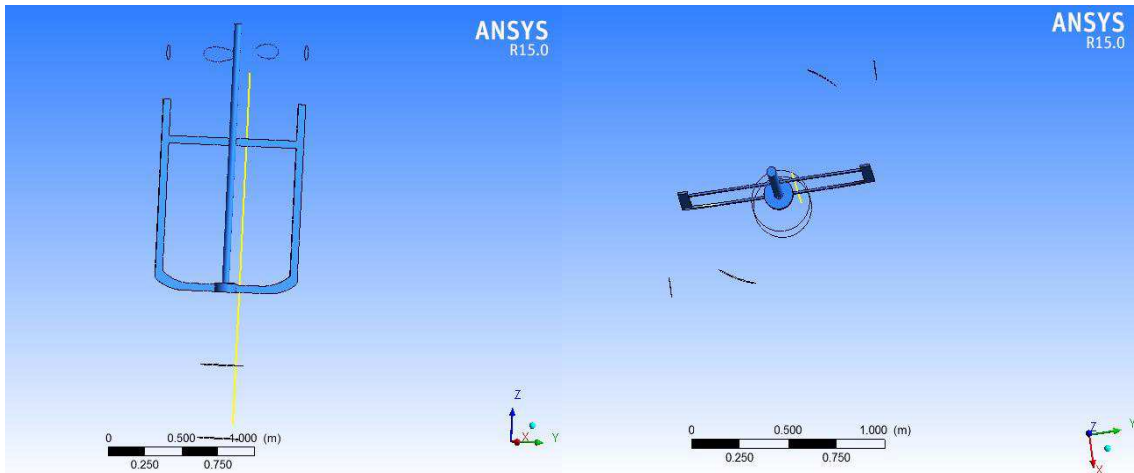


Figura 4.10 – Perfil da fração mássica de biodiesel para a rotação de 40 RPM para o impelidor tipo Âncora



Ao plotar um gráfico da variação da fração mássica de biodiesel dentro do reator em função do eixo cartesiano Z (da entrada até a saída), como mostrado na Figura 4.11, e inserir uma linha, obtém-se os valores para dez pontos equidistantes. Desta forma é possível obter um perfil de variação se comparados os dois tipos de impelidores. Nota-se que sempre o pás retas inclinadas consegue uma maior quantidade de massa de biodiesel, porém tende a diminuir a diferença a medida em que a mistura posiciona-se nas partes mais inferiores do reator.

Figura 4.11 – linha para obtenção do perfil de variação da fração mássica de biodiesel no reator



As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 mostram os perfis da fração mássica de biodiesel para a rotação de 0, 20 e 60 RPM respectivamente.

Figura 4.12– Perfil da fração mássica de biodiesel 0 RPM

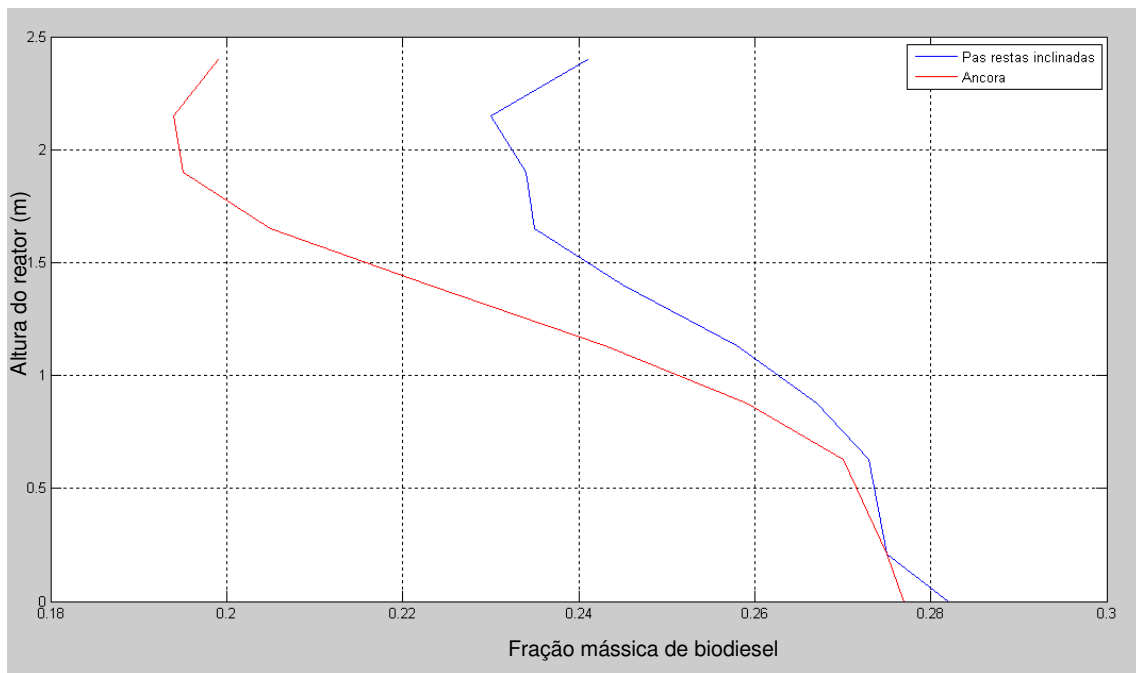


Figura 4.13 – Perfil da fração mássica de biodiesel 20 RPM

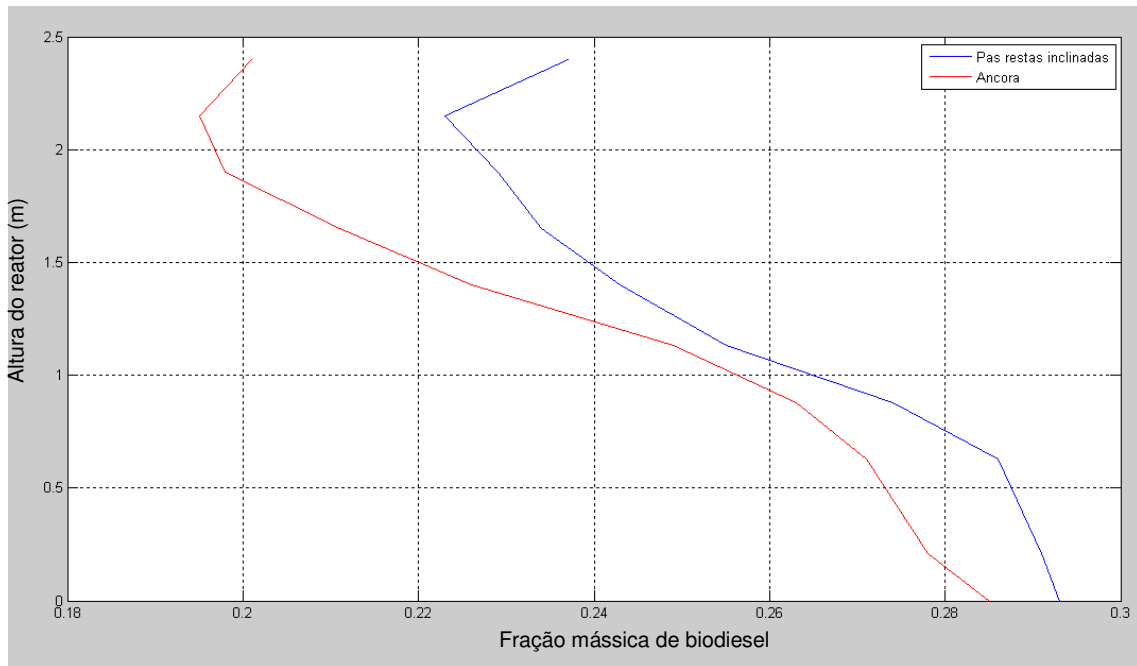
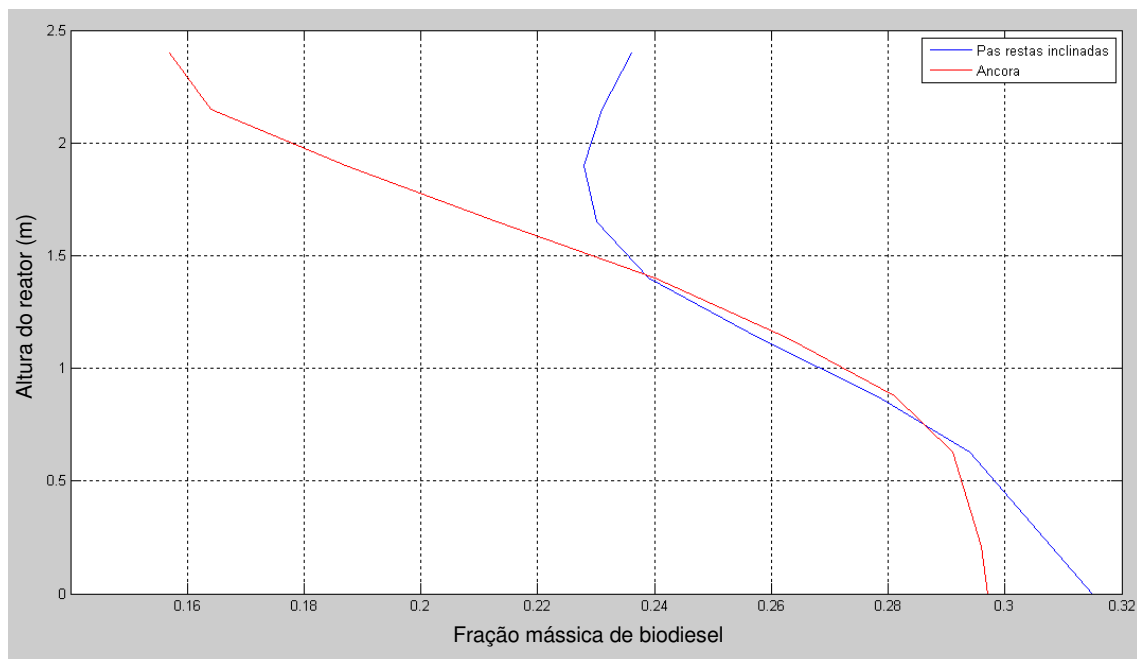


Figura 4.14 – Perfil da fração mássica de biodiesel 60 RPM

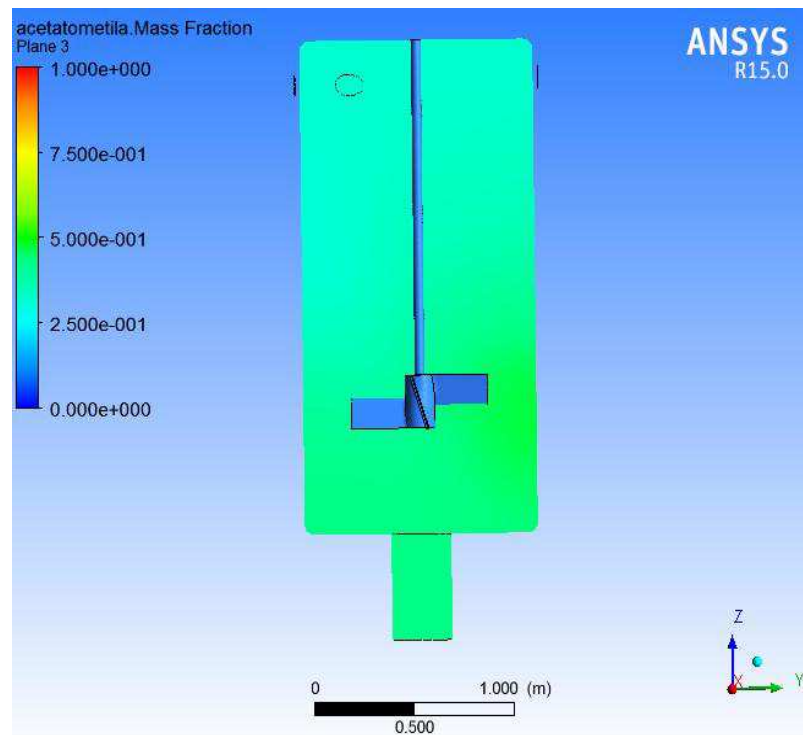


É possível notar um perfil parabólico nos perfis de biodiesel, sendo que nos primeiros metros do reator, considerando a parte superior do reator com altura de 2,4 m como sendo o zero. A fração mássica aumenta e logo em seguida diminui para depois aumentar novamente. Isso se deve ao fator que nos primeiros momentos, as reações reversas começam a aumentar,

devido a formação dos di e monoglicerídeos, ao decorrer do reator a reação direta novamente domina o sistema e a fração do biodiesel volta a aumentar, principalmente pelo aumento da homogeneidade da mistura.

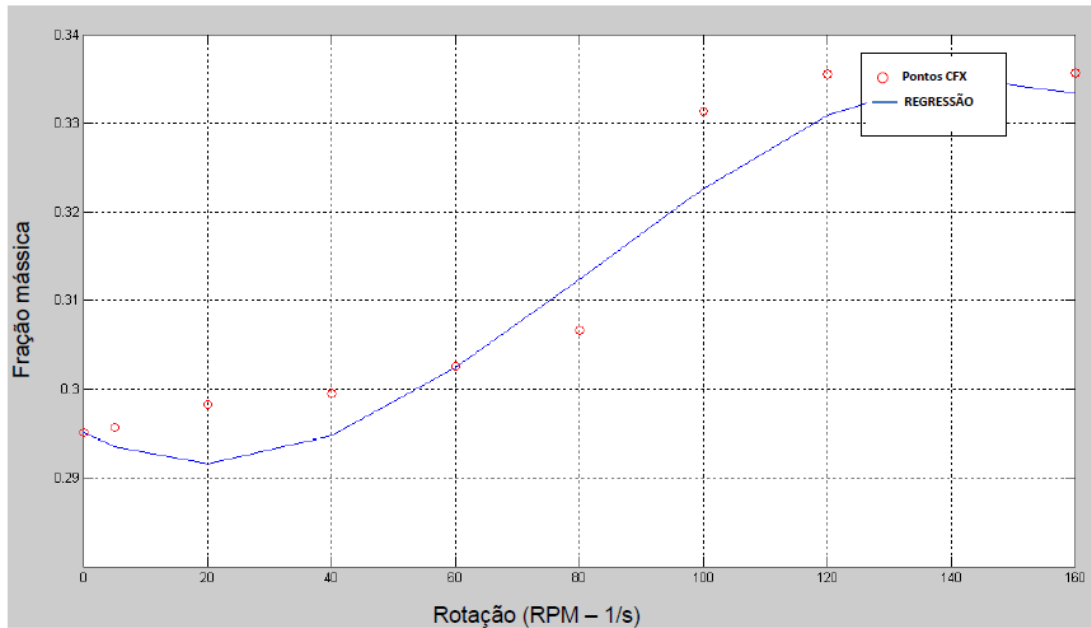
É possível notar que o perfil da fração mássica de acetato de metila, Figura 4.15 não tem um decaimento durante o escoamento dentro do reator, pois como é de esperar, o mesmo foi alimentado em excesso e sempre aparecerá em maior quantidade do que os demais componentes.

Figura 4.15 – Perfil da fração mássica de acetato de metila



Com os resultados das simulações, nota-se que a partir de 120 RPM não há variação significativa no aumento da fração mássica de biodiesel, tanto para o pás retas inclinadas quanto para o âncora. As Figuras 4.16 e 4.17, mostram o valor da fração mássica de biodiesel no plano posicionado na saída versus a rotação do impelidor para o pás retas inclinadas e tipo Ribbon (âncora) respectivamente.

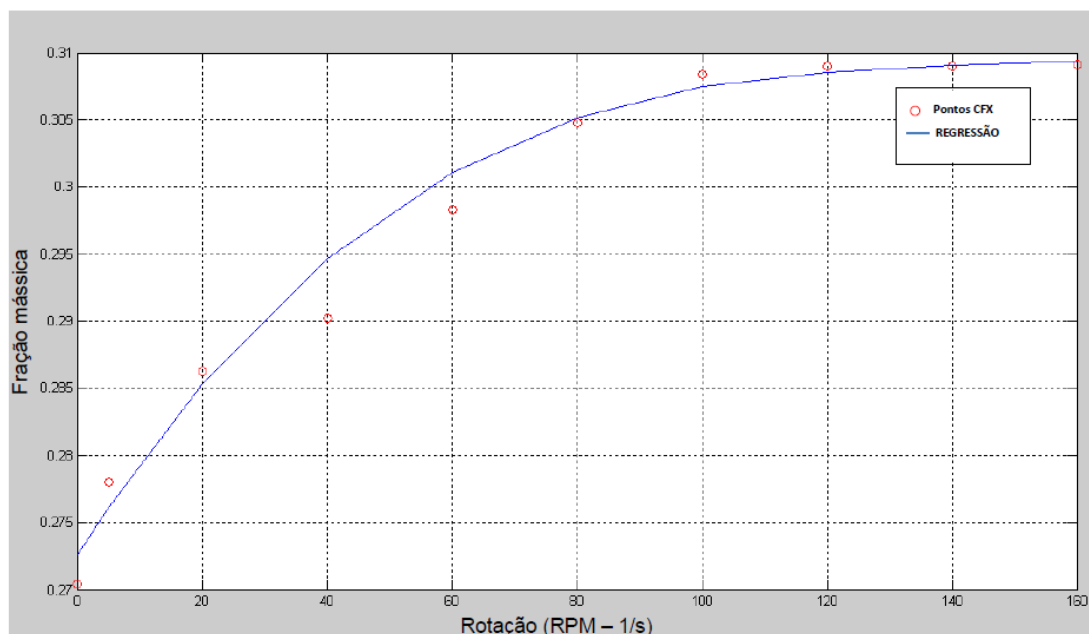
Figura 4.16 – Gráfico da rotação das pás vs a fração mássica na saída para o impelidor Pás retas inclinadas



É possível obter uma equação que relacione a rotação das pás com a fração mássica obtida, para o limite de 120 RPM, pois a partir deste ponto a composição torna-se constante, a equação tem um R quadrado de 0,957. A Equação 4.1 é mostrada a seguir.

$$y = 1,17 \cdot 10^{-8} x^3 - 5,019 \cdot 10^{-6} x^2 + 0,0007335x + 0,2975 \quad (4.1)$$

Figura 4.17 – Gráfico da rotação das pás vs a fração mássica na saída para o impelidor Âncora



De forma similar, pode-se obter uma equação que relaciona a rotação com a fração mássica de saída, com o R quadrado de 0,98 obtém-se a Equação 4.2

$$y = -4,436 \cdot 10^{-8} x^3 + 1,093 \cdot 10^{-5} x^2 - 0,000374x + 0,2726 \quad (4.2)$$

É notório que as Eq. 4.1 e 4.2 são muito parecidas, o que mostra uma tendência natural de equações cúbicas determinarem como comporta-se a fração em relação à rotação. Com os dados da simulação do Matlab[®] obtidos na Figura 3.7, a concentração de saída do biodiesel esperada seria de 2500 mol/m³ o que representaria uma fração mássica na saída do reator de 0,37. Vê-se que a maior fração mássica de saída foi obtida com 120 RPM tanto para o impelidor pás retas inclinadas quanto para o âncora, porém o valor é menor do que o ideal, a Tabela 4.1 compara os resultados do Matlab[®] com os resultados em CFD.

Isso pode ser explicado devido ao fato de que a simulação do Matlab® apenas leva em conta os parâmetros cinéticos, e não a fluidodinâmica do processo o que pode ser um fator que influencia na taxa de reação. Visto a mesma depende das concentrações e dentro de um reator real, diferente de um de mistura perfeita, as concentrações variam de acordo com a posição de análise do reator.

Tabela 4.1 – valores da fração mássica de biodiesel na saída

	<i>Matlab</i>	<i>Impelidor pás retas inclinadas</i>	<i>Impelidor tipo Âncora</i>
<i>Fração mássica na saída</i>	0.37	0.33	0.31

A conversão da reação dada pela Equação 2.5 tem como resultado da Eq. 2.5 para todas as simulações é 100%, isso deve-se ao fato de que todos os triglicerídeos são consumidos no processo. Entretanto esta Equação não deve ser utilizada, pois em todas as simulações foram identificados tanto os diglicerídeos quanto os monoglicerídeos, confirmando que a conversão não é 100%.

É possível calcular o rendimento da reação pelo quociente entre a quantidades de mols de biodiesel formado e a quantidade de mols de biodiesel que deveria ter sido formada. Se for levado em consideração que a relação estequiométrica é 1:3 entre mols de triglicerídeos reagidos e mols de biodiesel formados.

A Tabela 4.2 mostra o rendimento obtido para as rotações dos dois impelidores.

Tabela 4.2 –Rendimento global da reação

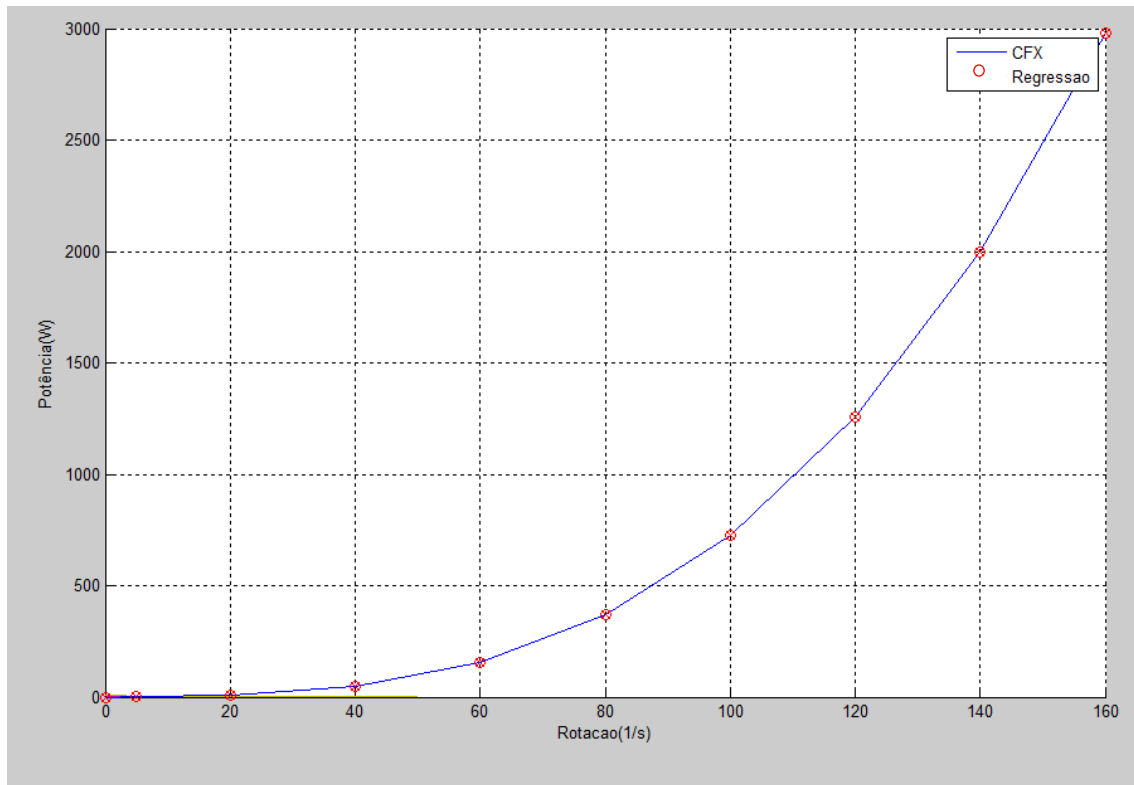
<i>CONVERSÃO</i>	<i>RENDIMENTO</i>	
	<i>Pás retas inclinadas</i>	<i>Âncora</i>
<i>0 RPM</i>	0,82	0,82
<i>20 RPM</i>	0,9	0,87
<i>60 RPM</i>	0,91	0,9
<i>120 PRM</i>	0,95	0,925

É possível observar que o melhor rendimento em CFD ainda é 11% menos do que o rendimento obtido pelos dados experimentais do reator batelada. E também que o rendimento da reação utilizando o impelidor pás retas inclinadas é cerca de 7% maior do que o impelidor tipo âncora.

4.1.3 Potência do requerida

Conforme mostrado nas Equações de obtenção da potência, é possível obter os gráficos mostrados nas Figuras 4.18 e 4.19, que relacionam a potência exigida versus a rotação do impelidos, para o impelidor pás retas inclinadas e para o âncora.

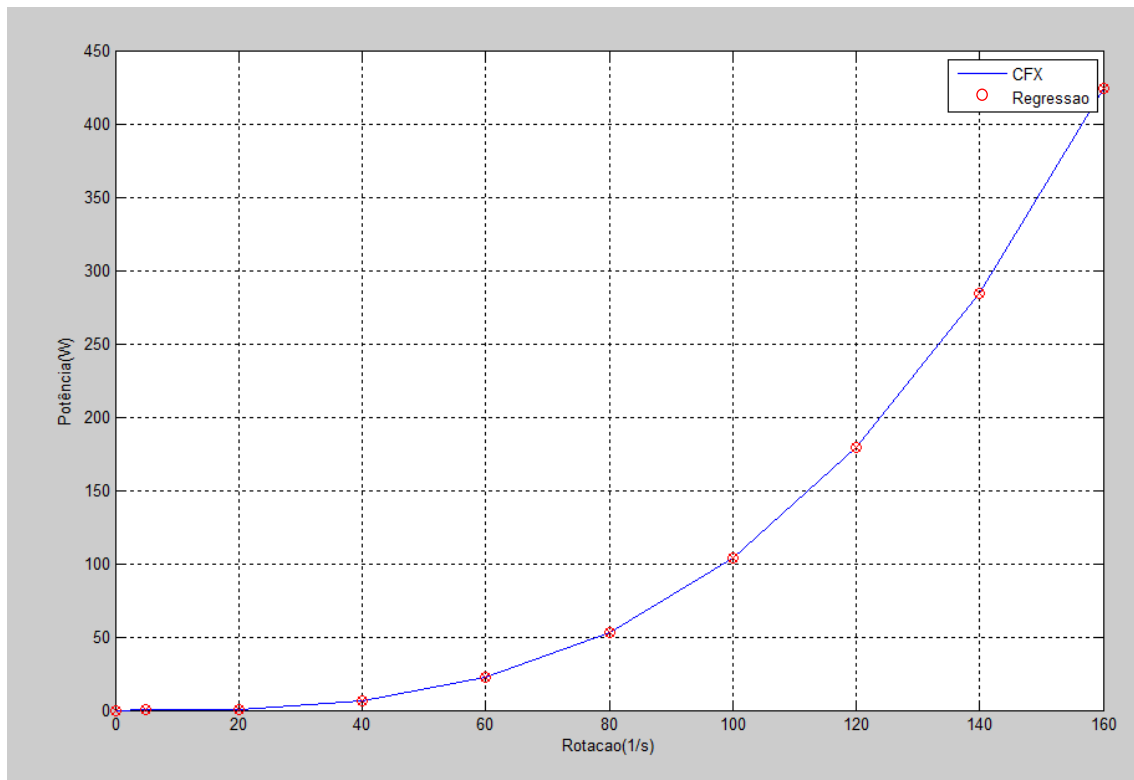
Figura 4.18 – Gráfico da rotação das pás vs a Potência para o impelidor Pás retas inclinadas



Para o sistema com o impelidor pás retas inclinadas é possível obter uma equação que relacione as rotações da pá com a potência exigida, a equação ajusta-se perfeitamente a uma equação de terceiro grau com R-quadrado igual a 1, apesar de ter um perfil parabólico o polinômio que se ajustou perfeitamente aos pontos foi um de terceiro grau, a Equação 4.3 mostra a correlação.

$$y = 0,000727x^3 - 1,783 \cdot 10^{-6}x^2 + 4,06 \cdot 10^{-5}x \quad (4.3)$$

Figura 4.19 – Gráfico da rotação das pás vs a Potência para o impelido Âncora



De forma semelhante podemos obter uma equação que relaciona a rotação com a potência, também com R-quadrado igual a 1, a Equação 4.4 mostra o polinômio.

$$y = 0,0001036x^3 + 1,47 \cdot 10^{-6}x^2 - 5,813 \cdot 10^{-5}x \quad (4.4)$$

Nota-se aqui que a potência requerida pelo sistema para o reator tipo âncora é cerca de 11% menor que o impelidor tipo pás retas inclinadas. Isso pode ser explicado devido a geometria do reator âncora ser mais distribuída pelo tanque, reduzindo assim o torque necessário pelo motor.

Ademais, nota-se que a depender do propósito a economia de energia é um fator importante a ser avaliado. Visto que a produção atual é apenas para atender uma demanda pequena.

5. CONCLUSÃO

Nota-se que o modelo utilizado no CFX retrata de fato um reator do tipo CSTR, mostrando uma rápida conversão dos triglicerídeos em biodiesel. Porém a quantidade de biodiesel obtida na simulação é cerca de 11 % menor do que a obtida experimentalmente para o modelo cinético utilizando a enzima *Candida Antartica* obtida através da batelada. Isto pode ser explicado pelo fato de que dinâmica dos fluidos dentro do reator agitado por um impelidor altera a todo momento a concentração dos reagentes interior do reator.

Vê-se também que um aumento na velocidade de rotação dos impelidores, aumenta a conversão de triglicerídeos em biodiesel, até um limite de 120 RPM a partir desta rotação. O ganho na produção de biodiesel é ínfimo, aproximando assim um reator agitado real do conceito ideal do CSTR, ou reator de mistura perfeita, onde todas as concentrações do interior do reator são iguais às de saída.

Por fim, ao comparar os impelidor pás retas inclinadas e Ribbon (Âncora), as simulações mostraram que o impelidor pás retas inclinadas consegue uma conversão de saída 7% maior que o tipo âncora sendo a diferença significativa quando tratamos de um processo industrial de alto rendimento. Porém quando comparada a potência exigida, nota-se que o reator tipo Âncora consome 15% da energia que o pás retas inclinadas necessita, sendo assim mais indicado para operar este tipo de reator, o que é de se esperar mais é indicado mais fluidos mais viscosos.

5.1 SUJESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os próximos passos a serem dados é a aplicação do modelo do CSTR para qualquer tipo de reação de transesterificação, incluindo também as subreações de saponificação quando for o caso.

Outros parâmetros de dimensionamento do reator podem ser avaliados, como por exemplo mais impelidores, outros tipos de impelidores, distância do impelidor ao fundo do tanque, e implementação de um modelo não isotérmico, com a inclusão da desnaturação da enzima para altas temperaturas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIYU, A.; GODWIN, O.; HAMZA, A. Biodiesel production from waste soybean oil. **Der Chemica Sinica**, N. 2, 286-289, 2011.

AL-ZUHAIR, S.; LING, F. W.; JUN L. S. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. **Journal Process Biochemistry**, ELSEVIER. N. 42, 951-960, 2007.

ANSYS, Inc. **User Manual**. ANSYS CFX 11.0, 2007.

ARANDA, D. A. G; et al. Acid-Catalysed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Revista Science+Business**, SPRINGER. N. 122, 20-25, 2008.

BLACKBOUR, H. M.; et al. A hybrid Methods For Simulation of Axial Flow Impeller Driven Mixxing Vessels. **Chemical Engineering Science**, SPRINGER. N. 52, 4473-4484, 2000.

Brasil - Produção de biodiesel cresce em 2015, com média de 65 mil barris diários de janeiro a julho – Disponível em <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2015/10/producao-de-biodiesel-cresce-em-2015-com-media-de-65-mil-barris-diarios-de-janeiro-a-julho>>

CASTRO, Helver Crispiniano Alvarez. **Estudo do tempo de mistura em tanques de diesel com uso da fluidodinâmica computacional**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

CLARK, W. M.; et al. Biodiesel transestification kinetics monitored by pH measurement. **Journal Bioresource Technology**, ELSEVIER, 2013.

COTES, A. C.; WENZEL, L. Cinética de la transesterificación del aceite de hilguerilla. **Revista Lat. Am. Ing. Quím. y Quím. Aplicada**. N. 4. 125-141, 1974.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M.; Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **Journal of the American Oil Chemists Society**. N. 77, 1263-1267, 2000.

DE BOER, K.; BAHRI P. A. **INVESTIGATION OF LIQUID-LIQUID TWO PHASE FLOW IN BIODIESEL PRODUCTION**. In Seventh International conference on CFD in the minerals and Process Industries. Melbourn, Austrália 2009.

DIASAKOW, M.; LOULOU DI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil. **Journal Fuel**. N. 77, 1297-1302, 1998.

FEITOSA, Maria Luiza Pereira de Alencar Mayer; PEREIRA, Maria Marconiete Fernandes (Org.). *Direito Econômico da Energia e do Desenvolvimento: Ensaio interdisciplinares*. São Paulo: Editora Conceito, 2012. cap. 12.

FOLGLER, H. SCOTF. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FORERO, D. C. C.; RUIZ, O. A. G.; GIRALDO, L.J. L. Calculation of thermophysical properties of oils and triacylglycerols using an extended constituent fragments approach. **Journal Ciencia, Tecnología y futuro**. Vol. 5, N. 1, 67-82, 2012.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; Transesterification Kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**. N. 10, 375-380, 1986.

FONTES, C. E.; GUIMARÃES, F. M. Q. **Process Optimazation Through Computational Fluid Dynamics Case Studies**. no 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering . Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

HAAS, M. J.; et al. A process model to estimative biodiesel production costs. **Revista Bioresource Technology**, ELSEVIER. Vol.97, 671-678, 2006.

HAMILL, N.; Streamlining Fluid Dynamics, **Mechanical Engineers**. vol.3, 76-78, 1998.

HARRIS, C. K.; et al. Computational Fluid Dynamics for Chemical Reactor Engineering. **Revista Chemical Engineering Science**, ELSEVIER. Vol. 51, N. 10, 1569-1594, 1996.

HARVEY, P. S.; GREAVES, M. Developments in Industrial Computational Fluid Dynamics. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**. Vol.76, 153-161, 1998.

IDAHO NATIONAL LABORATORY. **Multiphase Flow Modeling of Biofuel Production Processes**. Idaho, EUA, 2011.

IRACENA, D. A. G; et al. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm fatty Acids. **Springer Science+Business**. 2012.

KOMERS, K.; et al. Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapessed oil for biodiesel production. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** N. 104, 728-737, 2002.

KRESTA, S. M.; WOOD, P. E. The mean flow field produced by 45°-pitched blade turbine: Changes in recirculation pattern due to off bottom clearance. **Canada Journal Chemical Engineering**. N. 71, 42-53, 1989.

KUSDIANA, D.; SAKA, S.; Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Journal Fuel**, ELSEVIER. N. 80, 693-698, 2001.

LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. New York: John Wiley & Sons, 1972.

LIMA, E. G.; et al. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA**. no XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, Brasil, 2014.

LORETO, E.; et al.; Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Ind. Eng. Chem. Res.** N. 44, 5353-5363, 2005.

MALISKA, C. Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional, 2 ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 2004.

METTELBACH, M.; TRATHNIGG, B.; Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Fat Sci. Technol.** N. 92, 145-148, 1990.

MATHEWS, A.D., et al; CFD Modelling of Fluid Flow & Heat Transfer in a Shell and Tube Heat Exchanger. **The PHOENICS Journal of Computational Fluid Dynamics & its Applications.** vol. 09, no. 02, 799-816, 1998.

MOURA, Bruna dos Santos. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção do Biodiesel: Avaliação técnica e Econômica.** Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2010.

NELSON, L. A.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. Lipase-catalyzed production of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists Society.** N. 73, 1991-1995, 1996.

OLATUNJI, O. M.; AYOTAMUNO, M. J. Simulation of a cstr model for thevetia peruviana oil transesterification in the production of biodiesel. **International Journal of Advanced research in the engineering and techtonogy (IJARET).** N. 5, 103-115, 2014.

PENG, Y.; et al. Kinetics study of transesterification of methyl acetate with ethanol catalyzed by 4-(3-methyl-1-imidazolio)-1-butanefulfonic acid triflate. **Journal Applied Catalysis A: General, ELSEVIER.** N. 466, 131-136, 2013.

Petrobras. **Petrobrás Biocombustíveis.** Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/petrobrasbiocombustiveis/biodiesel>> - acessado em 02/08/2015

POLEY, Isabela Magalhães. **Modelagem e Simulação CFD de Reações de Transesterificação em Tanques com Agitação Mecânica.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal Minas Gerais, 2014.

RAVINDRANATH, K.; MASHELKAR, R. A.; Reanalysis os kinetics of transesterification of dimethylterephthelate with ethyleneglycol. **Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition.** N. 20, 3447-3450, 1982.

SANT'ANNA, Mikele Cândida Souza. **Otimização de um misturador estático para a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado) – Núcleo de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, 2012.

SANTOS, M. A., MATAI, P. H. L. S. Aspecto técnicos e ambientais relativos ao uso de biodiesel em motores a combustão. **Intherfacehs**, Vol.3, artigo 3, 2008.

TERRON, L. R. OPERAÇÕES UNITÁRIAS PARA QUÍMICOS FARMACÊUTICOS E ENGENHEIROS, 1 ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012.

Tribuna do Norte. **Petrobrás começará a produzir biodiesel no Rio Grande do Norte**. Disponível em: <<http://tribunadonorte.com.br/noticia/petrobras-comeca-ara-a-produzir-biodiesel-no-rio-grande-do-norte/306641>> - acessado em 17/04/2015

TURNER, Lawrence Timothy. **Modeling and Simulation of Reaction Kinetics for Biodiesel Production**. Dissertação (Mestrado) – Faculty of North Carolina State University, 2005.

VERGEL, José Luis Gomes. **Estudo da Influência da Malha Computacional, Modelos de Turbulência e Aspectos Numéricos da Modelagem CFD em Impelidores PBT usando Malhas Não-estruturadas**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Journal Bioresource Technology**, ELSEVIER. N. 92, 297-305, 2004.

VUJICIC, D.; et al. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Journal Fuel**, ELSEVIER. N. 89, 20154-2061, 2010.

XU, Y.; DU, W.; LIU, D. Study on the kinetics of enzymatic interestification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, ELSEVIER. N. 32, 241-245, 2005.

ZHANG L.; et al. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. **Journal Bioresource Technology**, ELSEVIER. N. 101, 8144-8150, 2010.

APÊNDICE I

Model

```
% modelo

function dC = model(t, C)

    global k1 k2 k3 k4 k5 k6

    TG = C(1);
    DG = C(2);
    MG = C(3);
    Gly = C(4);
    Bio = C(5);
    A = C(6);

    %implementacao da cinetica
    |
    dC(1) = -k1*TG*A+k2*DG*Bio;
    dC(2) = -k3*DG*A+k1*TG*A-k2*DG*Bio+k4*MG*Bio;
    dC(3) = k6*Bio*Gly+k3*DG*A-k5*MG*A-k4*MG*Bio;
    dC(4) = k5*MG*A-k6*Bio*Gly;
    dC(5) = k1*TG*A-k2*DG*Bio+k3*DG*A-k4*MG*Bio+k5*MG*A-k6*Bio*Gly;
    dC(6) = -(k1*TG*A-k2*DG*Bio+k3*DG*A-k4*MG*Bio+k5*MG*A-k6*Bio*Gly);
    dC = dC(:);
```

Main

```
%constantes

global k1 k2 k3 k4 k5 k6

k1 = 0.0311;
k2 = 0.0176;
k3 = 0.1124;
k4 = 0.1271;
k5 = 0.1129;
k6 = 0.0915;

%concentracao inicaial para os componentes

TG0 = 0.51;
DG0 = 0;
MG0 = 0;
Gly0 = 0;
Bio0 = 0;
A0 = 6.14;

% tempo

t = 0:50;

%EDO

[t C] = ode45('model', t, [TG0 DG0 MG0 Gly0 Bio0 A0]);

%grafico
|
plot(t, C);
legend('Triglicerideo', 'digliceridio', 'monogliceridio', 'glicerol', 'biodiesel', 'metilacetato', 'Tgexp', 'Bioexp')
```