



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO CFD DE REAÇÕES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO EM TANQUES COM AGITAÇÃO
MECÂNICA**

ISABELA MAGALHÃES POLEY

Belo Horizonte, 28 de maio de 2014

Isabela Magalhães Poley

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO CFD DE REAÇÕES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO EM TANQUES COM AGITAÇÃO
MECÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Soares de Oliveira

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2014



Universidade Federal de Minas Gerais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha - 31.270-901 - Belo Horizonte – MG

Tel.: +55 31 3499-5145 - Fax.: +55 31 3443-3783

www.demec.ufmg.br - E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO CFD DE REAÇÕES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO EM TANQUES COM AGITAÇÃO
MECÂNICA**

ISABELA MAGALHÃES POLEY

Dissertação apresentada em 28 de maio de 2014 à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Mestre em Engenharia Mecânica", na área de concentração de Energia e Sustentabilidade.

**Prof. Dr. Leandro Soares de Oliveira – Universidade Federal de Minas Gerais –
Orientador**

Prof. Dr. Márcio Arêdes Martins – Universidade Federal de Viçosa – Examinador

Prof. Dr. Marcelo Cardoso – Universidade Federal de Minas Gerais – Examinador

AGRADECIMENTOS

À minha família, que sempre apoiou a minha decisão de prosseguir com os estudos. Em especial, ao meu primo Ricardo Poley, que me aconselhou a fazer o mestrado.

Ao meu orientador Prof. Leandro Oliveira, que me recebeu no Galpão da Mecânica com várias oportunidades de estudos a serem realizados e que nunca deixou de complementar as nossas reuniões com uma conversa sobre rock.

À Prof. ^a Adriana França, que me ajudou prontamente com a obtenção de um ajuste alternativo para os dados experimentais.

Aos membros da banca, pela disponibilidade.

Ao Rodrigo Miranda, por me indicar o caminho das pedras para a realização deste trabalho.

Aos colegas de pós-graduação, pela amizade e pela boa vontade em ajudar. Em especial, ao Almir Silva Neto, pela indicação profissional, e ao José de Ávila, pelo tempo investido me ajudando nos primeiros passos com o ANSYS.

À equipe da STA pelo apoio. Em particular, ao Marcelo Mello, por ter me concedido a oportunidade de empregar profissionalmente conhecimentos adquiridos no mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica da UFMG, pela diversidade de disciplinas que me permitiu expandir meus horizontes de conhecimento e por oferecer condições ao meu aprendizado. Em especial, ao CTM - UFMG, pela disponibilização de infraestrutura para a realização das minhas atividades.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	11
NOMENCLATURA.....	12
RESUMO.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVO GERAL.....	20
3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
4.1 Considerações teóricas – Modelo de KOMERS et al. (2002).....	23
4.2 Considerações teóricas – Modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010).....	28
4.3 Sistemas de agitação.....	29
4.4 CFD aplicado a sistemas de agitação.....	31
4.5 Modelos de turbulência.....	33
5 METODOLOGIA.....	35
5.1 Simulação de tanque em escala industrial segundo o modelo de KOMERS et al. (2002).....	35
5.2 Simulação de tanque em escala piloto segundo o modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010).....	38
5.2.1 Modelo cinético de KOMERS et al. (2002).....	41
5.2.2 Modelo cinético de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010).....	42
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
6.1 Variação da viscosidade dinâmica ao longo do processo.....	45
6.2 Simulação de tanque em escala industrial segundo o modelo de KOMERS et al. (2002).....	46
6.3 Simulação de tanque em escala piloto segundo o modelo de KOMERS et al. (2002).....	58

6.4 Simulação de tanque em escala piloto segundo o modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010).....	61
6.4.1 Efeito dos modelos de turbulência.....	63
6.4.2 Efeito do posicionamento do impelidor.....	72
7 CONCLUSÕES.....	75
ABSTRACT.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Exemplos de fontes produtoras de óleo são as microalgas (a) e plantas com sementes oleaginosas tais como palma (b), mamona (c), girassol (d), colza (e), nabo forrageiro (f), algodão (g) e soja (h).....	16
FIGURA 1.2 - Reação de transesterificação entre uma molécula de triglicerídeo e três moléculas de um álcool de cadeia curta, dando origem a glicerol e três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos. Os radicais R_1 , R_2 e R_3 representam cadeias de ácidos graxos.....	17
FIGURA 1.3 - Esquema de reação de saponificação entre triglicerídeo e hidróxido de sódio.....	18
FIGURA 4.1 - Tanque com agitação mecânica típico.....	30
FIGURA 4.2 - Malha utilizada na simulação de um tanque com agitação mecânica.....	32
FIGURA 5.1 - Geometria completa do tanque com corte de $\frac{1}{4}$ da parede lateral.....	36
FIGURA 5.2 - Discretização da geometria do tanque industrial.....	37
FIGURA 5.3 - Reator de transesterificação em escala piloto existente no Laboratório de Biocombustíveis do DEMEC – UFMG.....	39
FIGURA 5.4 - Discretização da geometria do tanque piloto.....	41
FIGURA 6.1 - Viscosidades dinâmicas, em $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$, do processo de transesterificação ao longo do tempo e dos produtos isolados da reação de transesterificação.....	45
FIGURA 6.2 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 40 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	46
FIGURA 6.3 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 50 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	47
FIGURA 6.4 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 60 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	47
FIGURA 6.5 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 70 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	48

FIGURA 6.6 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 80 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	48
FIGURA 6.7 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 90 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	49
FIGURA 6.8 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 60 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	50
FIGURA 6.9 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 90 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	50
FIGURA 6.10 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 120 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	51
FIGURA 6.11 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 150 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	51
FIGURA 6.12 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 180 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	52
FIGURA 6.13 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 210 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.....	52
FIGURA 6.14 - Concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) para a simulação com injeção da mistura etanol-KOH a uma vazão de 0,5 kg/s.....	54
FIGURA 6.15 - Concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) para a simulação com injeção da mistura etanol-KOH a uma vazão de 1,0 kg/s.....	55
FIGURA 6.16 - Concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) para a simulação com injeção da mistura etanol-KOH a uma vazão de 1,5 kg/s.....	56
FIGURA 6.17 - Comparativo das concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) de triglicéridos, etanol e biodiesel para simulações com diferentes vazões de injeção da mistura etanol-KOH.....	57
FIGURA 6.18 - Concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) para a simulação da transesterificação entre etanol e óleo de soja.....	59
FIGURA 6.19 - Concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) para a simulação da transesterificação entre metanol e óleo de soja.....	60

FIGURA 6.20 - Frações mássicas versus tempo decorrido (em segundos) obtidas para os diversos componentes reacionais empregando-se o modelo de KOMERS et al. (2002) aplicado à reação entre etanol e óleo de soja.....	61
FIGURA 6.21 - Frações mássicas versus tempo decorrido (em segundos) para os diversos componentes reacionais medidas experimentalmente por AHIEKPOR e KUWORNOO (2010), representadas pelos pontos no gráfico, e valores obtidos por meio da simulação CFD, representados pelas linhas contínuas.....	62
FIGURA 6.22 - RMS dos resíduos das equações de conservação de momento e massa versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência k- ϵ	64
FIGURA 6.23 - RMS dos resíduos das equações de transporte de energia cinética turbulenta e de dissipação da energia cinética turbulenta versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência k- ϵ	65
FIGURA 6.24 - RMS dos resíduos das equações de conservação de momento e massa versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência BSL EARSM.....	66
FIGURA 6.25 - RMS dos resíduos das equações de transporte de energia cinética turbulenta e de taxa específica de dissipação versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência BSL EARSM.....	67
FIGURA 6.26 - RMS dos resíduos das equações de conservação de momento e massa versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência k- ω	68
FIGURA 6.27 - RMS dos resíduos das equações de transporte de energia cinética turbulenta e de taxa específica de dissipação versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência k- ω	69
FIGURA 6.28 - RMS dos resíduos das equações de conservação de momento e massa versus número de iterações na ausência de modelos de turbulência (considerando-se escoamento laminar).....	70
FIGURA 6.29 - Frações mássicas versus tempo decorrido (em segundos) obtidas por meio de simulação com a condição de hidrodinâmica desativada.....	71
FIGURA 6.30 - Linhas de corrente para o escoamento desenvolvido com o impelidor posicionado a uma altura de 5 cm do fundo do tanque (acima) e a 12 cm do fundo do tanque (abaixo).....	73

FIGURA 6.31 - Contornos de frações mássicas de etanol correspondentes ao instante do término da injeção (décimo segundo a partir do início da simulação transiente) para o escoamento com o impelidor posicionado a uma altura de 5 cm do fundo do tanque (acima) e a 12 cm do fundo do tanque (abaixo).....74

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1 - Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os valores obtidos a partir das equações de ajuste e os dados experimentais.....	43
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSL	<i>Baseline</i>
CFD	Fluidodinâmica computacional (<i>computational fluid dynamics</i>)
CTM	Centro de Tecnologia da Mobilidade
DEMEC	Departamento de Engenharia Mecânica
EARSM	<i>Explicit Algebraic Reynolds Stress Model</i>
IEA	International Energy Agency
MRF	Múltiplos sistemas de referência rotacional (<i>multiple reference frames</i>)
RANS	Equações médias de Reynolds (<i>Reynolds averaged Navier-Stokes</i>)
RMS	Valor quadrático médio (<i>root mean square</i>)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

NOMENCLATURA

Letras Latinas

<i>A</i>	Sabão
<i>DG</i>	Diglicerídeos
<i>E</i>	Ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel)
<i>G</i>	Glicerol
<i>I</i>	Espécie química genérica
<i>k</i>	Energia cinética turbulenta [m^2/s^2]
<i>k_i</i>	Constante de taxa da reação direta [s^{-1}]
<i>k_{ir}</i>	Constante de taxa da reação inversa [s^{-1}]
<i>K</i>	Constante de equilíbrio [adimensional]
<i>MG</i>	Monoglicerídeos
<i>OH</i>	Íon hidróxido
<i>q_i</i>	Fração mássica do componente <i>i</i> [adimensional]
<i>R</i>	Radical genérico correspondente a uma cadeia alquílica
<i>r</i>	Coefficiente de correlação de Pearson [adimensional]
<i>RO</i>	Íon alcóxido
<i>ROH</i>	Álcool de cadeia curta
<i>R_w</i>	Conjunto dos triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos constituintes de um óleo vegetal
<i>t</i>	Tempo [s]
<i>TG</i>	Triglicerídeos
<i>W</i>	Água

Letras Gregas

ε	Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta [m^2/s^3]
Φ	Diâmetro
ω	Taxa específica de dissipação turbulenta [s^{-1}]

Subscritos

0	Condição inicial
t	Valor hipotético de estabilização

RESUMO

Metanol e triglicerídeos são pouco miscíveis. As misturas formadas normalmente apresentam pouco contato entre as fases e, por isso, a reação de transesterificação se processa de forma relativamente lenta. A utilização de agitação permite aumentar a superfície de contato entre as fases e, conseqüentemente, as taxas de reação e o rendimento da produção de biodiesel. Assim, em processos industriais, a transesterificação é normalmente conduzida em tanques com agitação mecânica. Estudar o funcionamento desse tipo de reator permite a otimização do processo, envolvendo projeto de reator e operação. Métodos experimentais para investigar campos de escoamento e reações químicas são dispendiosos e fornecem resultados pouco precisos. Uma alternativa é a modelagem e simulação computacional de tanques agitados. No presente trabalho, simulações CFD da reação de transesterificação em tanques agitados foram conduzidas, utilizando como termos fonte de geração e consumo dos componentes da mistura reacional as taxas de reações avaliadas por meio de equações diferenciais que descrevem a cinética do processo de transesterificação. A distribuição de concentrações ao longo do tempo obtida para os componentes da mistura por meio de simulação se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais a partir dos quais foram obtidos os modelos cinéticos, e a distribuição das frações mássicas das substâncias no reator indicou mistura eficiente. Resultados mais exatos podem, contudo, ser alcançados empregando-se constantes de taxa de reação obtidas experimentalmente para cada óleo específico. Verificou-se influência considerável do fenômeno de turbulência e do posicionamento do impelidor em relação ao fundo do tanque na eficiência da mistura e, conseqüentemente, no rendimento da transesterificação. A velocidade de rotação do impelidor na faixa de valores estudada, por outro lado, não apresentou influência significativa no rendimento.

Palavras chave: CFD, biodiesel, etanol.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, mais de 80 % das fontes primárias de energia no mundo são derivadas de combustíveis fósseis, sendo 31,5 % representados pelo petróleo, 28,8 % correspondentes ao carvão mineral e 21,3 % equivalentes ao gás natural (IEA, 2013). O aquecimento global causado pelos gases de efeito estufa é fortemente relacionado à produção e utilização de combustíveis fósseis. Por volta do ano de 2100, é previsto que as últimas reservas de petróleo, gás natural e carvão mineral tenham se esgotado (HÖÖK et al., 2010).

É possível alterar a matriz energética global para uma configuração menos dependente dos combustíveis fósseis. Substituições de fontes de energia são comuns ao longo da história. O óleo de baleia, muito utilizado como combustível para a iluminação de casas e ruas até o final do século XIX, foi definitivamente substituído pela energia elétrica. As locomotivas a vapor foram quase inteiramente substituídas por locomotivas elétricas e a diesel ao longo do século XX.

Uma alternativa viável para a substituição dos combustíveis líquidos obtidos a partir de petróleo é a utilização de óleos vegetais ou gordura animal. Muitas plantas, sementes e algas constituem fontes de óleo (FIGURA 1.1). No Brasil, a principal fonte de óleo para fins alimentícios e também para a produção de biodiesel é a soja.

Os óleos vegetais são constituídos basicamente por triglicerídeos e podem ser queimados diretamente para a produção de energia. No entanto, a queima direta de triglicerídeos gera acroleína, um composto carcinogênico. Além disso, os óleos vegetais são mais viscosos que os combustíveis líquidos análogos, tais como o diesel. À temperatura ambiente, a viscosidade dinâmica (absoluta) do etanol anidro é cerca de 1 cP, a da gasolina é cerca de 0,3 cP, e a do diesel derivado de petróleo apresenta valores na faixa entre 1,1 e 3,5 cP, enquanto que o azeite de oliva e os óleos vegetais de soja e de girassol apresentam, a 35°C, valores de viscosidade dinâmica de 46,3, 38,6 e 41,5 cP, respectivamente, conforme FASINA e COLLEY (2008). A viscosidade dinâmica dos óleos vegetais diminui com a

temperatura; à temperatura ambiente, portanto, os valores de viscosidade para estes óleos vegetais são ainda maiores.

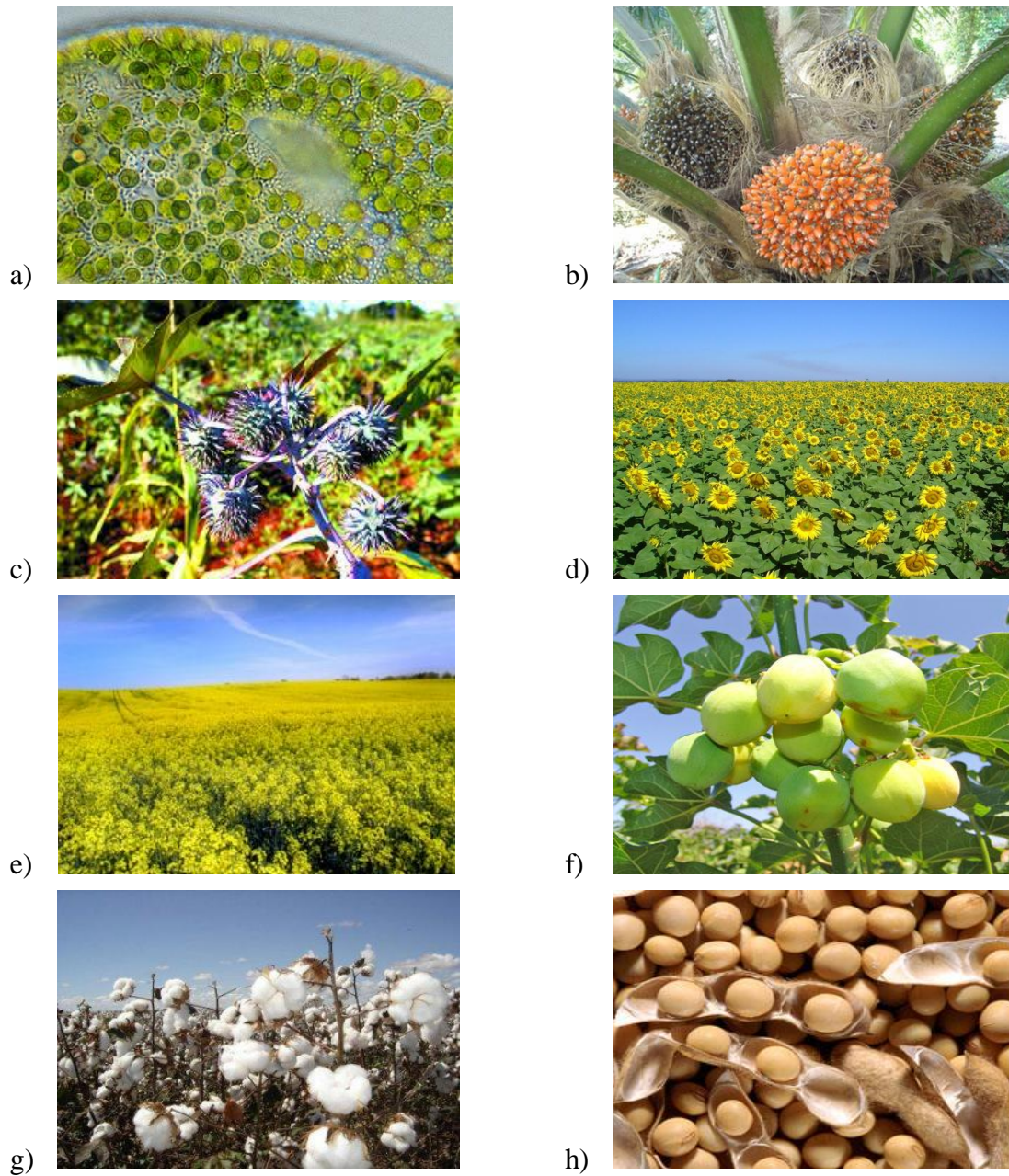


FIGURA 1.1 - Exemplos de fontes produtoras de óleo são as microalgas (a) e plantas com sementes oleaginosas tais como palma (b), mamona (c), girassol (d), colza (e), nabo forrageiro (f), algodão (g) e soja (h).

A alta viscosidade dos óleos vegetais impede que estes sejam usados diretamente como combustíveis nos motores do ciclo Diesel, pois sua utilização causaria incrustações. Além disso, os óleos vegetais como combustíveis são incompatíveis com motores do ciclo Otto por apresentarem baixo número de octano.

Os triglicerídeos reagem com alcoóis de cadeia curta, como metanol e etanol, para gerar ésteres alquílicos de ácidos graxos, em uma reação denominada transesterificação. Os ésteres alquílicos são moléculas muito semelhantes às normal-parafinas que compõem o diesel de petróleo, por constituírem-se de longas cadeias alquílicas, representadas na FIGURA 1.2 pelos radicais R_1 , R_2 e R_3 .

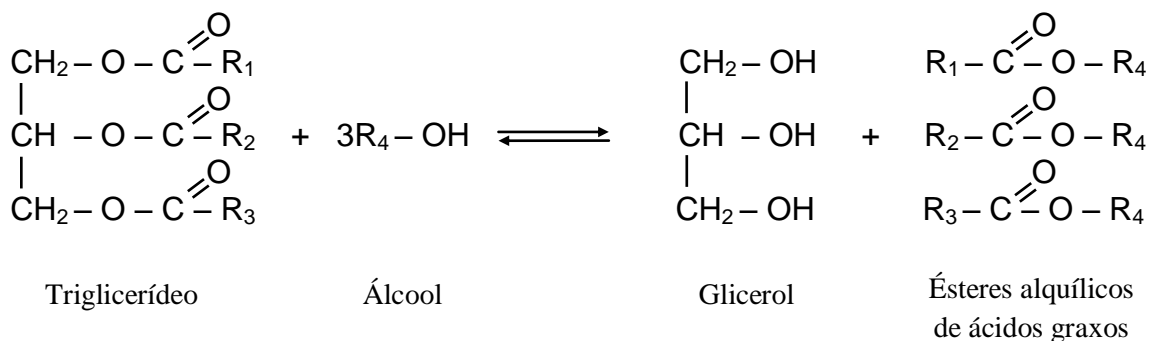


FIGURA 1.2 - Reação de transesterificação entre uma molécula de triglicerídeo e três moléculas de um álcool de cadeia curta, dando origem a glicerol e três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos. Os radicais R_1 , R_2 e R_3 representam cadeias de ácidos graxos.

Ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos por meio da transesterificação de óleos vegetais e gordura animal constituem-se o que se denomina biodiesel. Os valores de viscosidade dos ésteres alquílicos são próximos aos valores de viscosidade do diesel de origem fóssil, o que torna possível o emprego do biodiesel em motores já existentes sem modificações significativas.

A reação de transesterificação é normalmente catalisada por bases, ácidos ou enzimas. A transesterificação catalisada por base demora cerca de uma hora à temperatura ambiente, mas está sujeita à concorrência de reações de saponificação, que consomem não apenas o catalisador, mas também os reagentes (triglicerídeos, como na FIGURA 1.3), os

produtos intermediários (diglicerídeos e monoglicerídeos) e os ésteres alquílicos, produtos de interesse. A saponificação ocorre, contudo, apenas na presença de água residual.

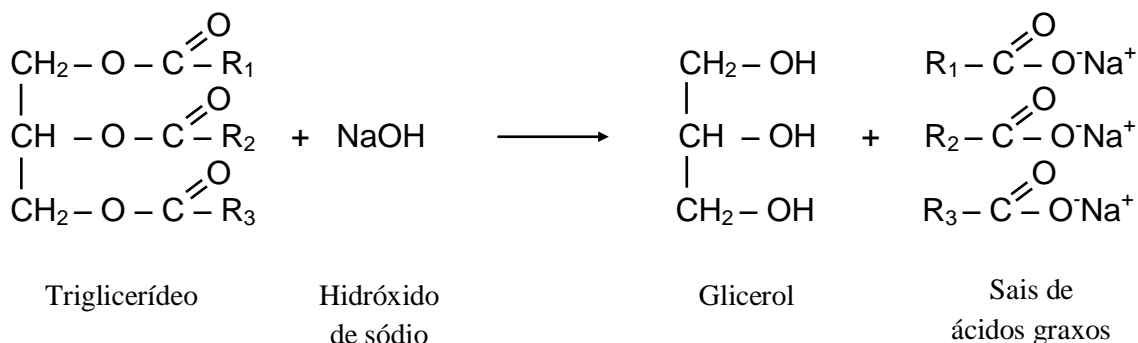


FIGURA 1.3 - Esquema de reação de saponificação entre triglicerídeo e hidróxido de sódio.

Essas reações concorrentes não ocorrem em processos de transesterificação com catalisadores ácidos ou com enzimas, mas, nesses casos, a transesterificação demanda muito mais tempo para se completar. A transesterificação ácida requer inclusive aquecimento para que a mesma ocorra. Por esses motivos, é dada preferência aos catalisadores básicos, apesar da possibilidade de saponificação. Os catalisadores mais comumente utilizados na transesterificação são o hidróxido de potássio (KOH), o hidróxido de sódio (NaOH) e o metilato de sódio (CH_3ONa). Estes, quando dissolvidos em álcool, liberam íons hidróxido (OH^-), que reagem com o álcool formando alcóxido, uma espécie altamente reativa.

Metanol é o álcool mais usado para a produção de biodiesel no mundo por ser o mais barato, mas, no Brasil, a disponibilidade de matérias-primas e tecnologias para a produção de etanol aumentam a viabilidade econômica da utilização deste último (KNOTHE et al., 2005). Como o etanol é obtido a partir de açúcares extraídos das plantas e o metanol é normalmente produzido a partir de gás natural ou de petróleo, a transesterificação promovida por etanol (etanólise) apresenta ainda a vantagem de ser uma maneira de se obter biodiesel mais sustentável que a metanólise, isto é, a transesterificação promovida por metanol (TANGVIROON e SVANG-ARIYASKUL, 2014).

É mais difícil separar o etanol remanescente dos produtos da transesterificação do que separar o metanol, pois o etanol forma emulsões com mais facilidade. Pela mesma razão, é mais fácil misturar o etanol do que o metanol ao óleo. O metanol é imiscível ao óleo, e a transesterificação constitui uma reação em sistema bifásico, que ocorre apenas na interface das gotículas de metanol dispersas em óleo vegetal. A transesterificação com etanol, por outro lado, pode ser aproximada por uma reação em sistema monofásico quando processada em tanques agitados.

Do ponto de vista da modelagem e simulação, o acoplamento entre a transferência de massa interfacial e as reações químicas em um sistema fluidodinâmico normalmente requer recursos computacionais proibitivos. A interação entre óleo e álcool se torna mais complexa à medida que o escoamento passa de laminar para turbulento, afetando consequentemente a transferência de massa (ADEYEMI et al., 2013).

Os códigos de fluidodinâmica computacional disponíveis comercialmente suportam apenas reações multifásicas de tipos específicos, como carbonização ou reações governadas pelas equações de Arrhenius, estas últimas quando todos os reagentes estão presentes na mesma fase. Algumas abordagens híbridas, como a descrita por RIGOPOULOS e JONES (2003), usam um modelo compartimental em que a malha computacional é dividida em subdomínios nos quais a mistura é considerada homogênea para facilitar o acoplamento entre o fenômeno de turbulência e as reações químicas.

O caráter multifásico da metanólise requer a criação de um programa específico para possibilitar a modelagem da transferência de massa interfacial, enquanto que a etanólise (transesterificação utilizando etanol) requer apenas um código de fluidodinâmica computacional disponível comercialmente no qual as equações que descrevem as taxas de velocidade das reações químicas possam ser introduzidas como termos fonte de geração e consumo das espécies presentes na mistura reacional.

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é validar modelos cinéticos de reações químicas em um modelo computacional de mecânica dos fluidos de forma que estes, em conjunto, sejam capazes de prever quantitativamente os efeitos de alterações em aspectos geométricos e parâmetros operacionais sobre a eficiência do processo de transesterificação em tanques com agitação mecânica.

3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho tem por objetivos específicos:

- introduzir as equações diferenciais de taxas de reação correspondentes a diferentes modelos cinéticos de transesterificação como termos fonte de geração e consumo dos componentes da mistura reacional do modelo fluidodinâmico;
- avaliar o efeito do posicionamento do impelidor em relação ao fundo do tanque e da rotação do impelidor no rendimento do processo;
- comparar os resultados das simulações CFD com resultados do processo de transesterificação obtidos experimentalmente;
- comparar diferentes modelos de turbulência e verificar qual é o mais adequado para os cálculos fluidodinâmicos do problema estudado;
- avaliar a influência do fenômeno de turbulência nos modelos cinéticos;
- prever o rendimento do processo de transesterificação em tanques com agitação mecânica sob diferentes condições operacionais.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitos estudos vêm tentando descrever como ocorre a transesterificação para obtenção de biodiesel, mas as conclusões no que concerne às ordens de reação e às estimativas das constantes de taxas de reação variam muito.

Os modelos cinéticos podem ser desenvolvidos por meio de métodos teóricos ou empíricos. Os métodos teóricos requerem a pressuposição de um conjunto de mecanismos a partir dos quais as equações diferenciais que descrevem as taxas de reação são deduzidas utilizando-se a Lei de Ação das Massas. Nos métodos empíricos, são feitas tentativas para ajustar os dados experimentais em diferentes equações diferenciais e, assim, estabelecer a ordem de reação a partir do melhor ajuste obtido (AHIEKPOR e KUWORNOO, 2010).

FREEDMAN et al. (1984) apresentaram um dos estudos mais completos determinando a cinética de transesterificação para os óleos vegetais de sementes de algodão e girassol, amendoim e soja, utilizando catalisadores ácidos e básicos e testando diferentes proporções molares entre os alcoóis e os óleos vegetais, incluindo metanol, etanol e butanol. BIKOU et al. (1999) descreveram o efeito da presença de água na cinética da etanólise do óleo de semente de algodão catalisada por hidróxido de potássio.

KOMERS et al. (2002) desenvolveram um modelo cinético com base em observações detalhadas dos mecanismos de reação de transesterificação de óleos incluindo reações secundárias de saponificação. O modelo cinético se baseou nos resultados das pesquisas de BIKOU et al. (1999), levando em conta os efeitos negativos da água na cinética de transesterificação, e também considerou a quantidade de catalisador presente e consumida em reações secundárias.

O modelo de KOMERS et al. (2002) foi desenvolvido a partir dos dados obtidos para a metanólise de óleo de colza utilizando-se hidróxido de potássio como catalisador; contudo, devido à respectiva generalidade, é possível aplicar este modelo às reações de transesterificação de qualquer óleo vegetal com qualquer álcool de cadeia curta (designado por ROH) utilizando-se qualquer catalisador alcalino granulado.

Como o modelo de KOMERS et al. (2002) é o modelo cinético para a transesterificação mais detalhado encontrado na literatura, as equações que o descrevem foram adotadas na primeira parte do presente estudo. Na segunda parte deste estudo, foi adotado o modelo cinético de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010) para a transesterificação de óleo de palmiste (óleo da amêndoa da palma), que é descrito por equações similares às do modelo de KOMERS et al. (2002) e, embora não considere as reações concorrentes de saponificação, é um dos poucos modelos cinéticos de transesterificação encontrados na literatura desenvolvidos a partir de dados cinéticos para a reação com etanol.

O fato de o modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010) não contemplar as reações concorrentes de saponificação faz com que não seja possível empregar as constantes de taxa de reação calculadas por AHIEKPOR e KUWORNOO (2010) diretamente no modelo cinético de KOMERS et al. (2002).

Em outros trabalhos sobre a cinética de transesterificação por meio de etanólise, é estimada apenas uma única constante cinética correspondente à reação global. O estudo de SILVA et al. (2009) para a etanólise do óleo de rícino, tendo como catalisadores etóxido e hidróxido de sódio, por exemplo, considera uma reação irreversível em etapa única, com equação de velocidade de primeira ordem, do tipo:

$$-\frac{d[Rw]}{dt} = k_{Rw}[Rw] \quad (4.1)$$

em que Rw corresponde ao conjunto dos triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos constituintes do óleo vegetal e k_{Rw} é a constante de velocidade da reação global de decomposição destes glicerídeos.

4.1 Considerações teóricas – Modelo de KOMERS et al. (2002)

Algumas importantes considerações adotadas no modelo cinético de KOMERS et al. (2002) são:

1. de todos os ácidos graxos, apenas triglicerídeos (TG) estão presentes na mistura reacional no início. As concentrações de diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG) e ácidos graxos livres são desprezíveis;

2. de todas as reações teoricamente possíveis, apenas dois tipos de reações ocorrem: a alcoólise dos glicerídeos (TG, DG, MG) e a saponificação dos glicerídeos e do biodiesel (E, de ésteres alquílicos); e

3. a alcoólise é catalisada pelos íons OH^- ou RO^- (alcóxido), e a concentração destes íons é muito menor que a concentração de TG ou de ROH.

As reações possíveis são expressas pelas equações estequiométricas abaixo apresentadas.

Formação de alcóxido:

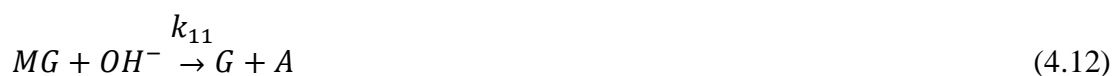


Alcoólise:





Saponificação:



em que A é algum tipo de sabão gerado pelas diferentes cadeias de ácidos graxos.

A aplicação da Lei de Ações das Massas às reações descritas pelas EQUAÇÕES 4.2 a 4.12 produz um sistema de treze equações diferenciais que descreve a geração e o consumo, regidos pela cinética, das treze espécies químicas presentes nas reações, do tipo $d[I]/dt = \dots$. As reações das EQUAÇÕES 4.2, 4.4, 4.6 e 4.8, que correspondem a simples transferências de carga positiva, são praticamente instantâneas, de forma que as seguintes variações de concentração podem ser aproximadas por zero (em que W corresponde à água):

$$\frac{d[W]}{dt} = \frac{d[RO^-]}{dt} = \frac{d[DG^-]}{dt} = \frac{d[MG^-]}{dt} = \frac{d[G^-]}{dt} = 0 \quad (4.13)$$

O sistema de equações diferenciais pode, então, ser reduzido a apenas seis equações para a taxa de reação envolvendo oito espécies reativas e dez constantes de taxa de reação. KOMERS et al. (2002) expressaram as concentrações de reagentes e produtos na forma adimensional. Para aplicação nos termos fonte das equações de transporte, as equações foram reescritas na forma dimensional, com os termos entre colchetes representando concentrações em mol por litro das respectivas substâncias:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = \frac{[OH^-]}{a} (k'_2[TG][ROH] - k'_{2r}[DG][E]) + k_9[OH^-][TG] \quad (4.14)$$

$$-\frac{d[DG]}{dt} = \frac{[OH^-]}{a} (-k'_2[TG][ROH] + k'_{2r}[DG][E]) + k'_4[DG][ROH] - k'_{4r}[MG][E] + [OH^-](-k_9[TG] + k_{10}[DG]) \quad (4.15)$$

$$-\frac{d[MG]}{dt} = \frac{[OH^-]}{a} (-k'_4[DG][ROH] + k'_{4r}[MG][E]) + k'_6[MG][ROH] - k'_{6r}[G][E] + [OH^-](-k_{10}[DG] + k_{11}[MG]) \quad (4.16)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = \frac{[OH^-]}{a} (k'_6[MG][ROH] - k'_{6r}[G][E]) + k_{11}[OH^-][MG] \quad (4.17)$$

$$-\frac{d[ROH]}{dt} = \frac{b[OH^-]}{a^2} (k'_2[TG][ROH] - k'_{2r}[DG][E] + k'_4[DG][ROH] - k'_{4r}[MG][E] + k'_6[MG][ROH] - k'_{6r}[G][E] - k_8[E]) \quad (4.18)$$

$$-\frac{d[OH^-]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = k_8[OH^-][E] + [OH^-](k_9[TG] + k_{10}[DG] + k_{11}[MG]) \quad (4.19)$$

em que

$$a = [TG]_0 \quad (4.20)$$

$$b = [ROH]_0 \quad (4.21)$$

$$k'_2 = \frac{k_2 K_1}{W} \quad (4.22)$$

$$k'_{2r} = \frac{k_{2r} K_1}{K_3 W} \quad (4.23)$$

$$k'_4 = \frac{k_4 K_1}{W} \quad (4.24)$$

$$k'_{4r} = \frac{k_{4r} K_1}{K_5 W} \quad (4.25)$$

$$k'_6 = \frac{k_6 K_1}{W} \quad (4.26)$$

$$k'_{6r} = \frac{k_{6r} K_1}{K_7 W} \quad (4.27)$$

e

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{1r}} = \frac{[RO^-][H_2O]}{[ROH][OH^-]} \quad (4.28)$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{3r}} = \frac{[DG][RO^-]}{[DG^-][ROH]} \quad (4.29)$$

$$K_5 = \frac{k_5}{k_{5r}} = \frac{[MG][RO^-]}{[MG^-][ROH]} \quad (4.30)$$

$$K_7 = \frac{k_7}{k_{7r}} = \frac{[G][RO^-]}{[G^-][ROH]} \quad (4.31)$$

Os seguintes balanços também se aplicam:

$$[TG] + [DG] + [MG] + [G] = [TG]_0 \quad (4.32)$$

$$[ROH] + [E] = [ROH]_0 \quad (4.33)$$

$$[OH^-] + [A] = [OH^-]_0 \quad (4.34)$$

$$[E] + 3[TG] + 2[MG] + [A] = 3[TG]_0 \quad (4.35)$$

A EQUAÇÃO 4.32, de balanço de massa, representa a soma de todas as cadeias de glicerol, livres ou presentes nos glicerídeos, e que não são consumidas. A soma de todas essas cadeias se iguala à quantidade inicial encontrada apenas nos triglicerídeos. O segundo balanço de massa, EQUAÇÃO 4.33, se baseia no fato de que as moléculas de álcool são consumidas apenas na produção de ésteres alquílicos. Similarmente, íons hidróxido são consumidos apenas na produção de sabão, o que é descrito na EQUAÇÃO 4.34. O balanço na EQUAÇÃO 4.35 reforça o fato de que as cadeias de ácidos graxos não são descompostas, e que sua quantidade total é constante e igual a três vezes a quantidade inicial de triglicerídeos.

4.2 Considerações teóricas – Modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010)

O modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010) não leva em conta as reações concorrentes de saponificação. Apenas as múltiplas reações reversíveis de transesterificação dos tri-, di- e monoglicerídeos são consideradas, bem como a reação *shunt* (do inglês, “manobra”, “desvio”). As reações em que se baseia o modelo são:





O seguinte conjunto de equações de taxa de reação, em que as expressões entre colchetes representam concentrações em porcentagem em massa das substâncias citadas, é obtido a partir da aplicação da Lei de Ação das Massas às EQUAÇÕES 4.36 a 4.39:

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][ROH] + k_2[DG][E] - k_7[TG][ROH]^3 + k_8[G][E]^3 \quad (4.40)$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][ROH] - k_2[DG][E] - k_3[DG][ROH] + k_4[MG][E] \quad (4.41)$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][ROH] - k_4[MG][E] - k_5[MG][ROH] + k_6[MG][E] \quad (4.42)$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][ROH] - k_6[G][E] + k_7[TG][ROH]^3 - k_8[G][E]^3 \quad (4.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[E]}{dt} = & k_1[TG][ROH] - k_2[DG][E] + k_3[DG][ROH] - k_4[MG][E] + k_5[MG][ROH] - \\ & k_6[G][E] + k_7[TG][ROH]^3 - k_8[G][E]^3 \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\frac{d[ROH]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt} \quad (4.45)$$

4.3 Sistemas de agitação

A agitação é um processo que fornece movimento aos líquidos para fins de mistura, emulsão, suspensão, dispersão ou bombeamento (JOAQUIM JUNIOR et al., 2007). Os tanques com agitação mecânica que contêm líquidos com viscosidades baixas e

moderadas são os sistemas de agitação mais utilizados e consistem, normalmente, de um tanque cilíndrico, um ou mais impelidores, um ou mais motores que giram os impelidores por meio de eixos e, usualmente, chicanas (JOAQUIM JUNIOR et al., 2007). Alguns tanques agitados apresentam ainda resistências elétricas encapsuladas, serpentinas ou camisas para aquecimento ou arrefecimento do sistema (FIGURA 4.1). As relações geométricas entre as diversas partes dos tanques agitados variam conforme a aplicação desejada.

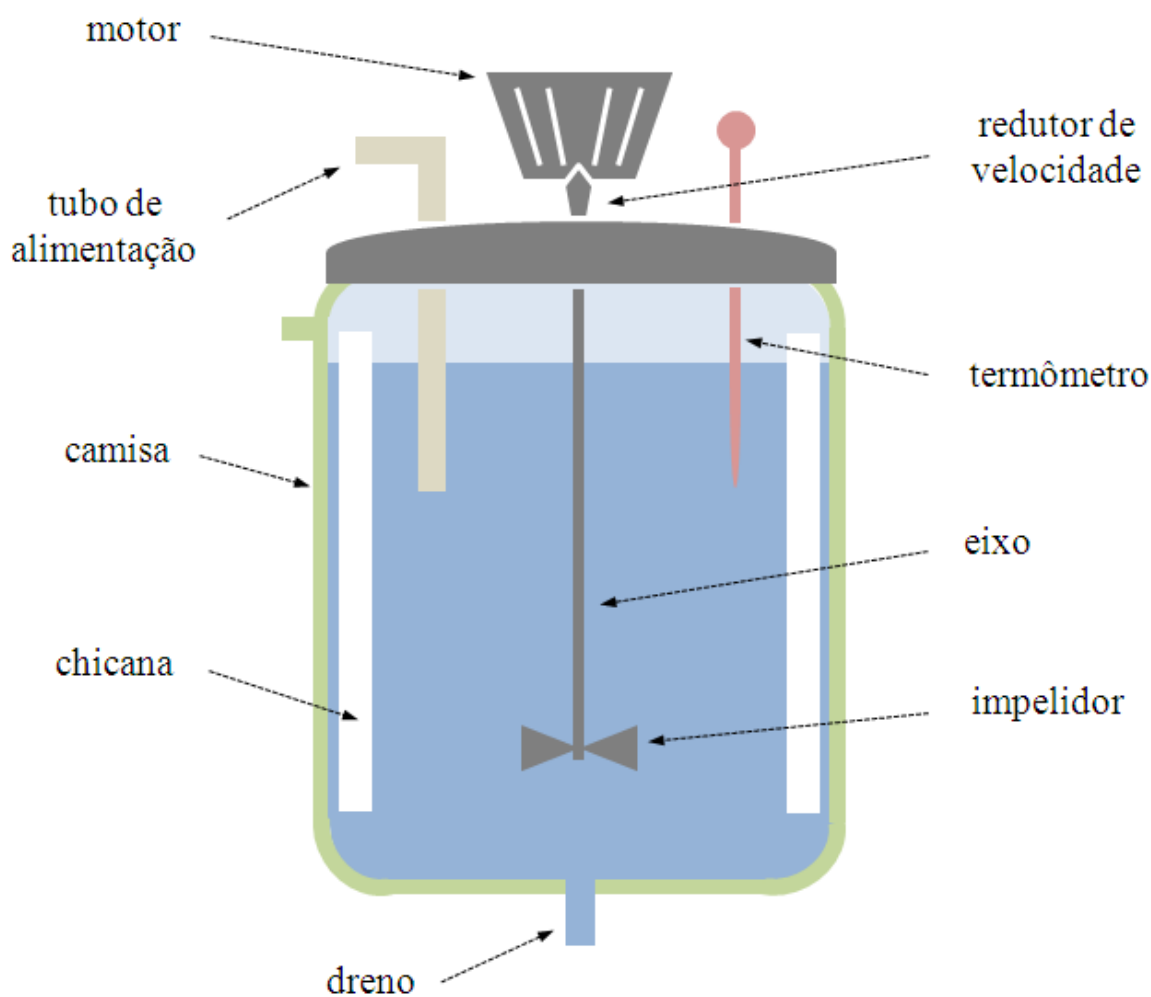


FIGURA 4.1 - Tanque com agitação mecânica típico.

FONTE - MIRANDA, 2008.

4.4 CFD aplicado a sistemas de agitação

O comportamento dentro de um tanque agitado pode ser estimado utilizando-se fluidodinâmica computacional.

Para a modelagem de um tanque de mistura é necessário, primeiramente, representar a geometria do sistema de agitação, considerando-se suas partes internas como o impelidor, chicanas, resistências ou serpentinas.

Alterações na geometria computacional e a influência dessas alterações no escoamento e na eficiência dos processos são objetivo de grande parte dos estudos em CFD. Para o caso de tanques agitados, a variação da distância do impelidor ao fundo do tanque, a velocidade de rotação do impelidor e a influência da retirada ou inclusão de chicanas são fatores normalmente estudados.

A representação da geometria deve ser prática e simplificada, considerando-se apenas os principais detalhes, de forma a capturar o comportamento real do sistema com esforço computacional reduzido. Caso a disposição dos componentes do tanque seja simétrica, é recomendável modelar apenas uma parcela da geometria e aplicar a condição de simetria aos cálculos.

Uma vez criada a geometria do tanque, esta é discretizada em um conjunto de células computacionais denominado malha. Nos métodos de simulação por fluidodinâmica computacional, as equações de conservação são calculadas para cada uma dessas células, cada uma representando um volume de controle, para um dado instante de tempo. Em cada célula, a forma diferencial da equação de conservação de uma determinada propriedade é aproximada por uma equação algébrica. O número de células necessárias para uma boa aproximação nos cálculos e o tamanho dos passos de tempo utilizados depende da complexidade do problema.

O formato adotado para as células depende da complexidade da geometria. Malhas formadas por células de formato tetraédrico se adaptam bem à maioria das geometrias, modelando satisfatoriamente curvaturas e detalhes da geometria. Células de formato hexaédrico, por outro lado, poupam esforço computacional e devem ser empregadas sempre que possível. Para o cálculo dos efeitos de camadas-limite e em interfaces entre domínios, células de formato prismático podem ser adotadas.

MIRANDA (2008) realizou um estudo de malhas para a obtenção de uma geometria discretizada que minimizasse o custo computacional dos cálculos fluidodinâmicos. A malha computacional utilizada em seu trabalho, que foi referência para a geração de malhas do presente estudo, emprega um padrão de construção baseado na utilização de elementos tetraédricos com razão de aspecto de 20%, para manter a homogeneidade. A região próxima à pá do impelidor foi refinada em elementos menores para refinar os cálculos do escoamento, mais complexo nessa região (FIGURA 4.2).

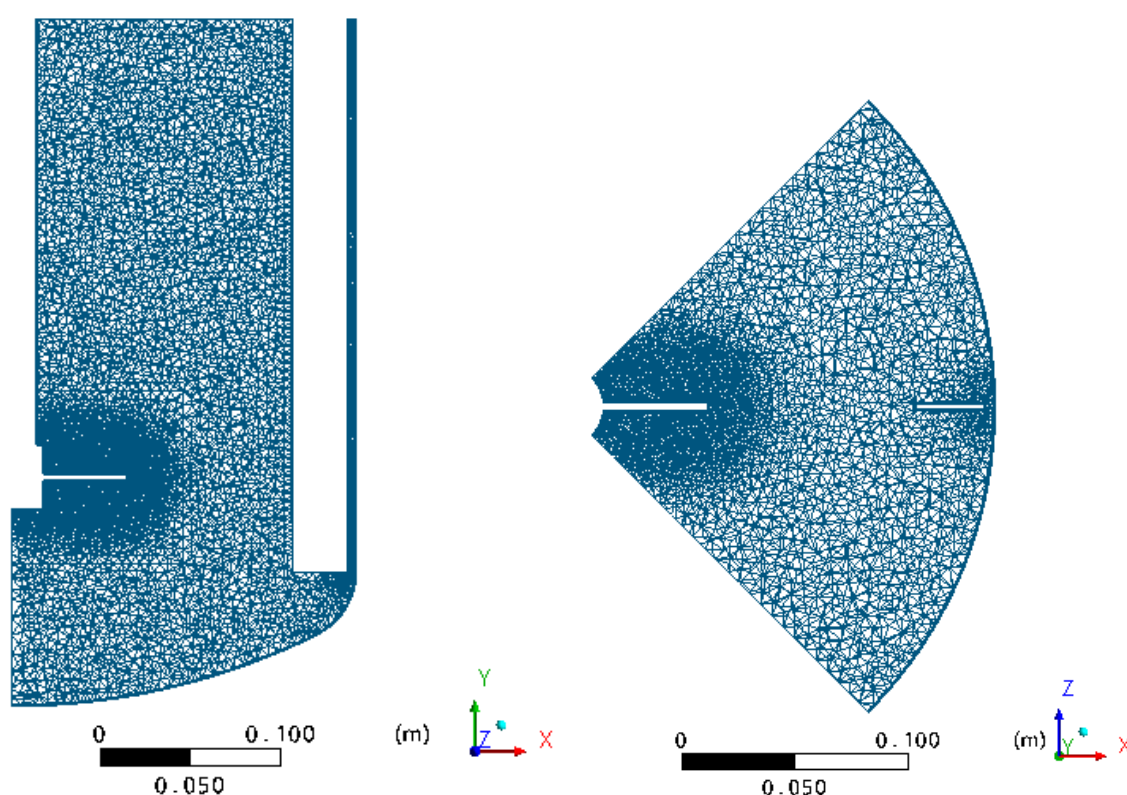


FIGURA 4.2 - Malha utilizada na simulação de um tanque com agitação mecânica.

FONTE - MIRANDA (2008).

As pás do impelidor mudam de posição com o tempo. Para modelar o escoamento em regime estacionário, mantendo a malha estática, utilizam-se múltiplos sistemas de referência rotacional – MRF (do inglês, *Multiple Reference Frames*). Para isso, o tanque é dividido em diferentes regiões, cada uma constituindo um domínio, separadas por interfaces, sendo que o impelidor (ou cada impelidor) é contido em um domínio cuja

interface gira com a velocidade angular do impelidor, na direção oposta, enquanto o impelidor e seu eixo são considerados estáticos. As informações de escoamento são trocadas constantemente nas interfaces entre os domínios. A suposição de que o impelidor estaria estático em relação às chicanas pode criar algumas discrepâncias entre resultados de geometrias criadas com diferentes posições do impelidor em relação às chicanas. Assim, o método deve ser empregado somente se a influência das chicanas sobre o impelidor for fraca (JOAQUIM JUNIOR et al., 2007).

Com a malha criada, as condições de contorno do problema e as propriedades físicas das substâncias definidas, os cálculos podem ser realizados. O programa de CFD irá resolver as equações de conservação apropriadas para toda malha utilizando um procedimento iterativo.

4.5 Modelos de turbulência

Os escoamentos em regime turbulento são caracterizados pela presença de flutuações na velocidade média. O efeito dessas flutuações precisa ser incorporado aos cálculos fluidodinâmicos para que os resultados sejam mais representativos do fenômeno sendo simulado. Os métodos utilizados para incluir a turbulência nas equações de Navier-Stokes são denominados modelos de turbulência.

Os modelos de turbulência clássicos se baseiam nas equações médias de Reynolds (RANS, do inglês *Reynolds averaged Navier-Stokes*) e envolvem um processo estatístico de média temporal das equações de conservação, a partir do qual é calculado o tensor de Reynolds (PAUL et al., 2004 apud MIRANDA, 2008). Dentre esses modelos, os mais utilizados são os modelos de duas equações k - ϵ (k -Epsilon) e k - ω (k -Omega), descritos por uma equação de transporte para a energia cinética turbulenta e outra para a dissipação da energia cinética turbulenta (ϵ) ou para a taxa específica de dissipação (ω).

A possibilidade de se calcular diferentes tipos de escoamento sem a necessidade de se conhecer previamente a estrutura do escoamento e com baixo custo computacional é o que torna esses modelos tão populares. Para tanques agitados com chicanas, o modelo k - ϵ costuma funcionar bem (BAKKER, 2008).

Há ainda o modelo BSL (do inglês, *baseline*), um modelo híbrido em que o escoamento próximo às paredes é resolvido conforme o modelo $k-\omega$ e o restante do escoamento é calculado conforme o modelo $k-\varepsilon$ (MENTER, 1994). O modelo BSL combina as vantagens dos outros dois modelos, resolvendo melhor o escoamento próximo às paredes, mas falha na predição do começo e do tamanho da separação do escoamento em superfícies lisas (ANSYS, 2010, p. 89).

Os modelos algébricos explícitos das tensões de Reynolds, ou EARSM (do inglês, *Explicit Algebraic Reynolds Stress Models*), representam uma extensão dos modelos a duas equações. São derivados das equações de transporte das tensões de Reynolds e fornecem relações não lineares entre os tensores de Reynolds, as taxas de deformação e os tensores de vorticidade. A presença de termos de mais alta ordem permite expandir os modelos $k-\varepsilon$ e BSL de forma a capturar com maior acurácia os efeitos de escoamentos secundários, curvaturas e sistemas rotativos (ANSYS, 2010, p. 103), obviamente a um custo computacional mais alto. BAKKER (2008) recomenda utilizar os modelos das tensões de Reynolds para a simulação de tanques agitados sem chicanas.

5 METODOLOGIA

As simulações do processo de transesterificação em tanques com agitação mecânica foram conduzidas utilizando-se o código CFX[®] 12.1 (ANSYS, Inc., USA). Foram estudadas duas geometrias, sendo a primeira correspondente a um tanque em escala industrial e a segunda, a um tanque em escala piloto. Dois modelos cinéticos foram testados: o modelo de KOMERS et al. (2002) e o modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010).

5.1 Simulação no tanque em escala industrial utilizando o modelo cinético de KOMERS et al. (2002)

A geometria consistiu de um tanque agitado, um tubo de injeção, quatro chicanas, um impelidor e um eixo. A simetria do tanque permitiu simplificar a geometria, reduzida para uma seção de apenas $\frac{1}{4}$ da geometria completa (FIGURA 5.1).

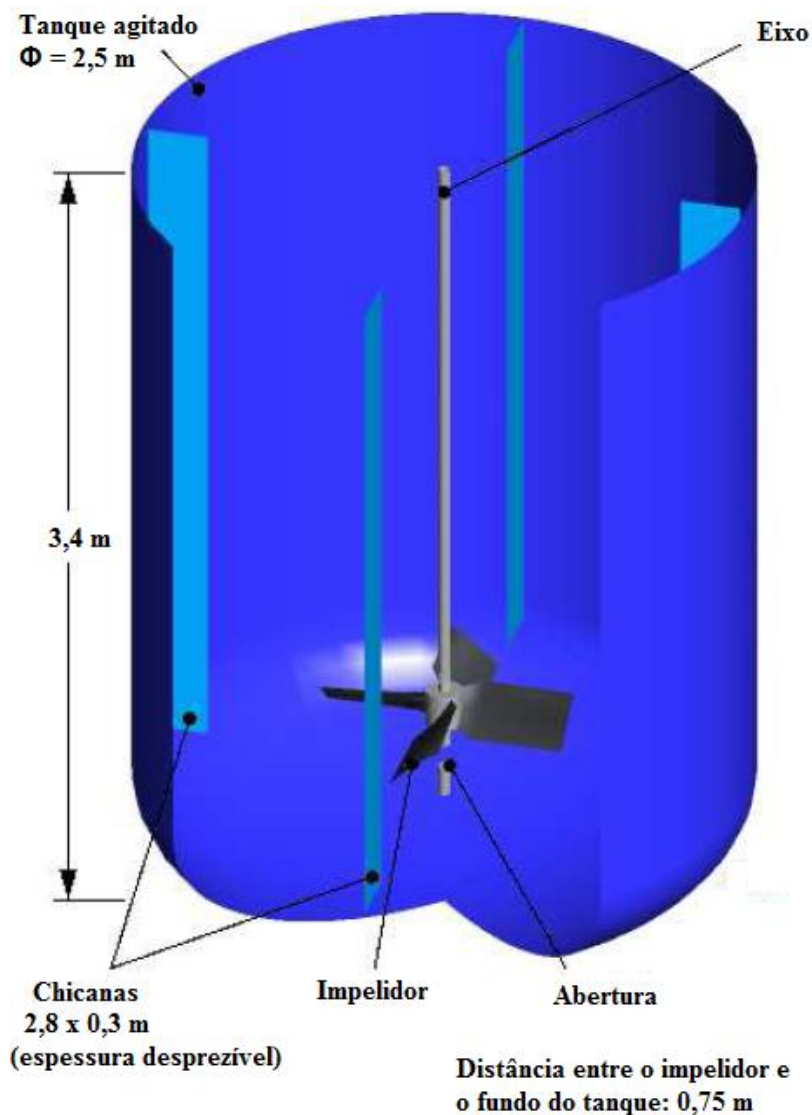


FIGURA 5.1 - Geometria completa do tanque com corte de $\frac{1}{4}$ da parede lateral.

FONTE - ANSYS, Inc.

Utilizaram-se duas referências rotativas – um domínio rotativo delimitado por um cilindro em torno do impelidor e da região do eixo próxima a ele e um domínio estacionário correspondente a todo o restante do tanque.

Para o domínio do tanque, foi utilizada uma malha de elementos hexaédricos, que poupam esforço computacional e se adaptam bem ao formato alongado do tanque (arquivo MixerTank.geo, ANSYS, Inc.). Para o domínio do impelidor, foram utilizados elementos tetraédricos (arquivo MixerImpellerMesh.gtm, ANSYS, Inc.), que se adaptam melhor a geometrias mais complexas (FIGURA 5.2).

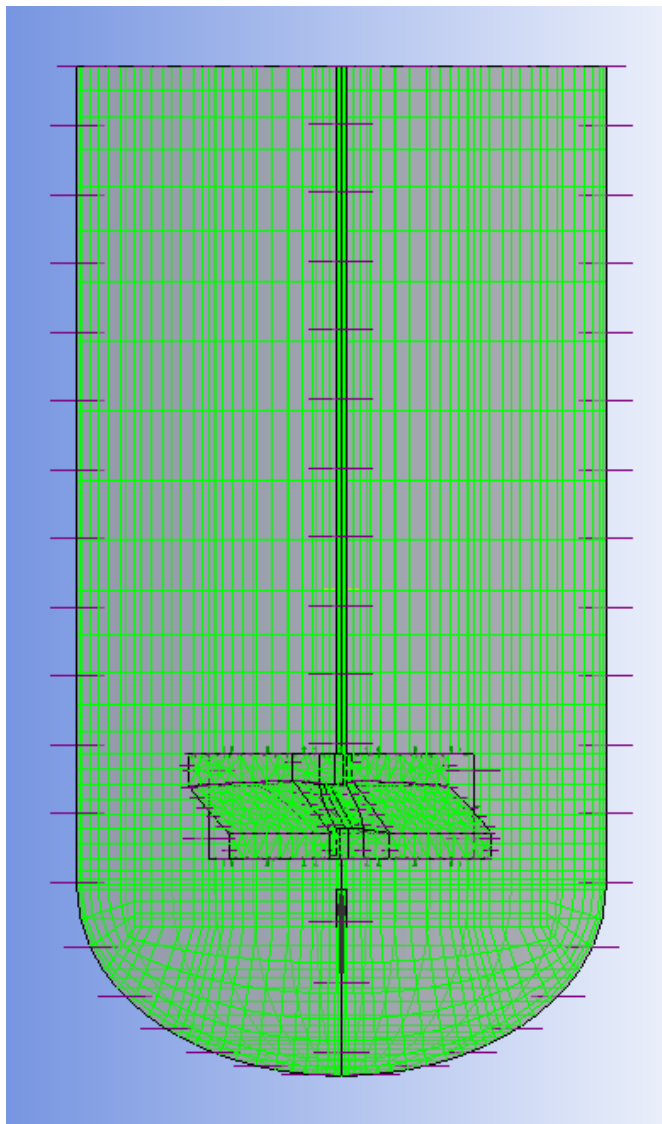


FIGURA 5.2 - Discretização da geometria do tanque industrial.

A conexão entre os dois domínios foi feita por meio de interfaces do tipo “*frozen rotor*”. Nesse modelo de interfaces rotativas, a posição relativa entre os componentes e as interfaces não muda, isto é, a malha não se movimenta (ESSS, 2009).

O sistema foi primeiramente representado pelo reator completamente preenchido por triglicerídeos a uma temperatura de 22,75°C, a média das temperaturas adotadas no estudo de KOMERS et al. (2002). Considerou-se que todo o processo ocorreu a esta temperatura constante e, por isso, a influência dos calores específicos das substâncias não foi considerada na simulação.

Deformação de malha é uma importante ferramenta utilizada em problemas que envolvem fronteiras móveis como, por exemplo, problemas em que há aumento ou diminuição do volume de um domínio fluido. Deformação de malha foi aplicada à fronteira da superfície líquida do domínio de simulação do tanque para que este fosse aumentado conforme o aumento de volume devido à adição da mistura de etanol e catalisador.

A velocidade rotacional do impelidor foi estabelecida como 120 rpm. A análise do regime transiente utilizou os resultados da análise do regime estacionário como estimativa inicial, e a mistura contendo etanol e hidróxido de potássio foi inserida no tanque por meio da abertura na base do tubo de injeção, próxima ao impelidor. Três diferentes vazões de injeção foram testadas (0,5, 1,0 e 1,5 kg/s), mas a quantidade total de mistura injetada foi a mesma em todos os três casos.

O modelo de turbulência k-epsilon foi escolhido por ser aplicável a inúmeros casos de simulação, demandando esforço computacional relativamente pequeno, e apresentar bons resultados para tanques agitados com chicanas (BAKKER, 2008). As equações para o modelo cinético (KOMERS et al., 2002) foram introduzidas nas equações de transporte como termos fonte representativos da ocorrência de reações químicas.

Para efeito de comparação com resultados experimentais, foram utilizadas as mesmas condições adotadas no trabalho de KOMERS et al. (2002) – fração molar entre álcool e triglicerídeos de 2,0233 e entre catalisador e triglicerídeos de 0,1225. Os valores das constantes de taxa de reação calculados por KOMERS et al. (2002) para a metanólise do óleo de colza foram utilizados no presente estudo, embora o etanol e o óleo de soja fossem os reagentes considerados. Isto se justifica pelas conclusões obtidas por Freedman et al. (1984), que demonstraram que a cinética de metanólise e etanólise apresentam resultados similares. As propriedades do óleo de soja foram extraídas de Silva et al. (2011).

5.2 Simulações no tanque em escala piloto utilizando os modelos cinéticos de KOMERS et al. (2002) e AHIEKPOR e KUWORNOO (2010)

A geometria procurou reproduzir um tanque agitado em escala piloto existente no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), construído para funcionar como um

reator de transesterificação e representado na FIGURA 5.3. Este tanque não possui chicanas e é equipado com um impelidor naval de três pás e seu eixo e três resistências elétricas encapsuladas em seu interior. Além disso, há um transdutor ultrassônico removível em sua parte superior. Assumiu-se, para as simulações, que o transdutor não seria utilizado e, portanto, o eixo do impelidor poderia ficar na posição vertical. A adição de reagentes também seria feita pela abertura no centro da parte superior do tanque.

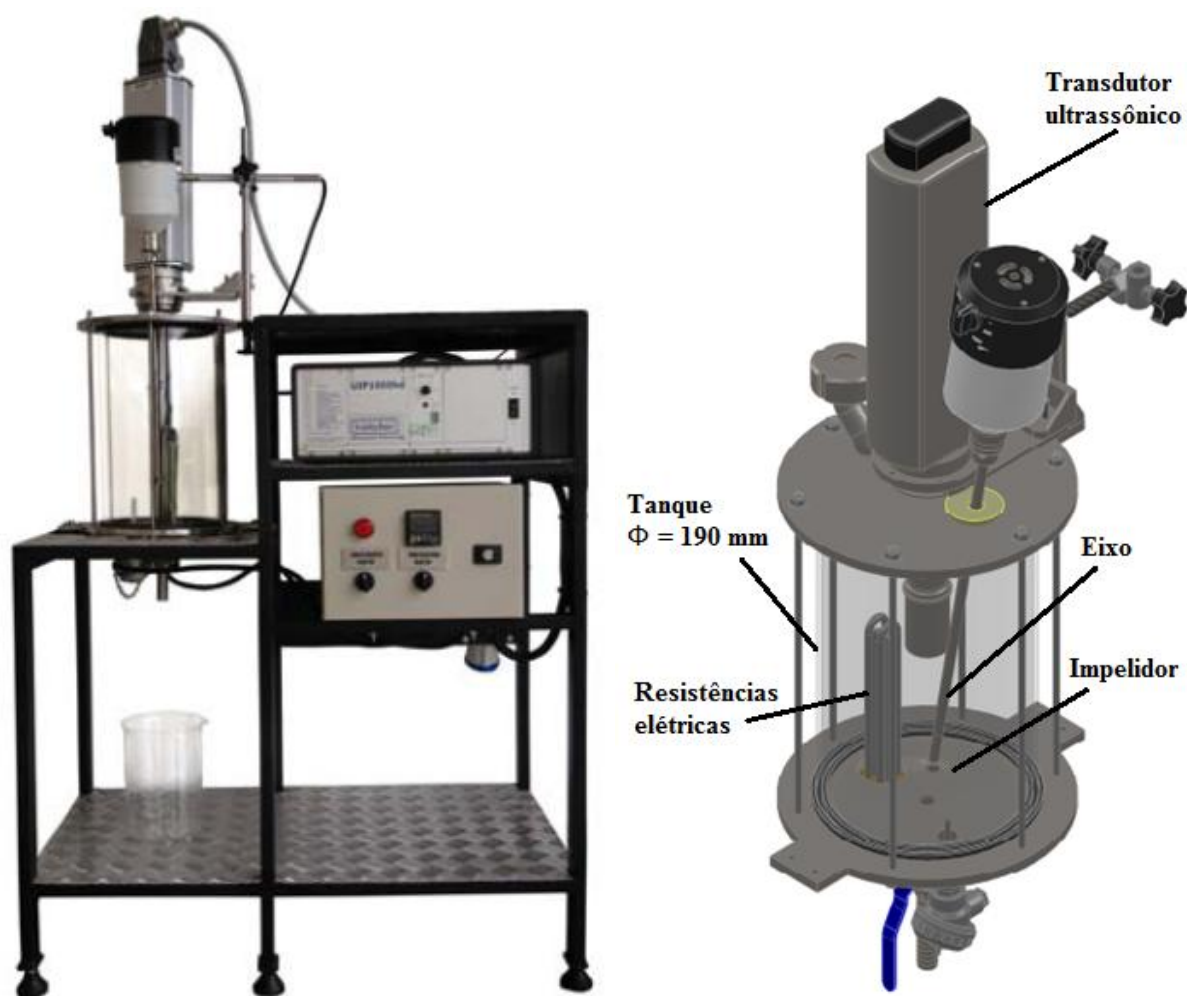


FIGURA 5.3 - Reator de transesterificação em escala piloto existente no Laboratório de Biocombustíveis do DEMEC – UFMG.

FONTE - BRASIL et al., 2011

Devido à disposição assimétrica das resistências no interior do tanque, não foi possível modelar apenas uma fração da geometria. Sendo assim, modelou-se a geometria completa do tanque para levar em conta o efeito das resistências elétricas no escoamento.

Não foi considerada a geração de calor pelas resistências, pois a função destas é apenas manter o sistema a uma temperatura constante durante todo o processo de transesterificação e, nas simulações, fixou-se a condição de processo isotérmico. Como não houve aquecimento ou resfriamento do sistema, a influência dos calores específicos das substâncias não foi considerada nas simulações.

O regime transiente foi simulado com a injeção de etanol em uma pequena área anular em torno do eixo do impelidor na superfície líquida durante os primeiros segundos do processo. Isso se aproxima bem do reator em escala piloto, em que a injeção da mistura é feita axialmente.

Utilizou-se uma malha inteiramente tetraédrica, que pôde ser mais facilmente adaptada aos detalhes internos da geometria do tanque caracterizados pela existência das resistências elétricas. Hexaedros não poderiam ser utilizados nas adjacências da curvatura no topo das resistências. Optou-se por utilizar tetraedros na discretização de toda a geometria, em vez de utilizar tipos mistos de elementos, para que a malha obtida fosse mais homogênea, e, nas regiões de curvatura, os elementos foram refinados. A condição de criação de duas malhas distintas para os diferentes domínios não é obrigatória; portanto, uma única malha foi gerada. Utilizou-se deformação da malha na fronteira correspondente à superfície líquida do tanque, de forma similar ao que foi feito na modelagem do tanque industrial, para representar o aumento de volume da mistura reacional no interior do tanque.

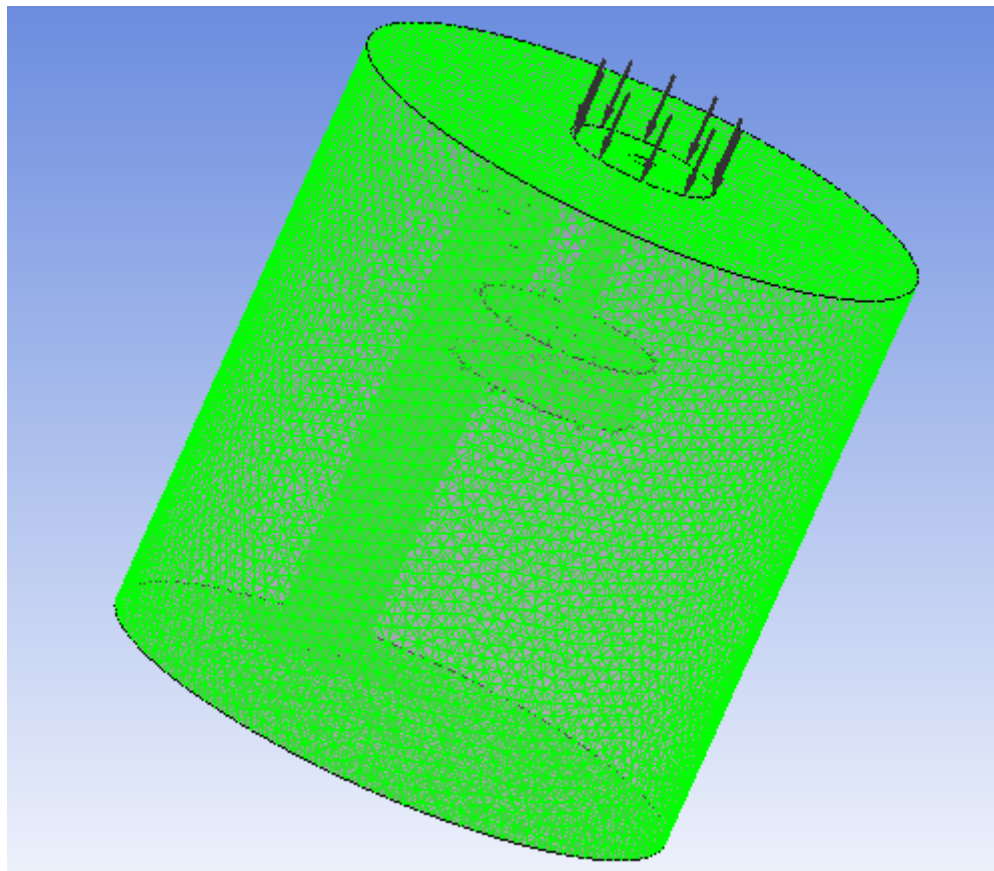


FIGURA 5.4 - Discretização da geometria do tanque piloto.

5.2.1 Modelo cinético de KOMERS et al. (2002)

Simulações do modelo de KOMERS et al. (2002) no reator em escala piloto foram testadas considerando-se transesterificação de óleo de soja com etanol e metanol, em todos os casos empregando-se KOH como catalisador. As simulações com diferentes reagentes foram feitas com o objetivo de avaliar a empregabilidade das equações de KOMERS et al. (2002) nos diferentes casos.

Os valores das constantes de taxa de reação calculados por KOMERS et al. (2002) para a metanólise do óleo de colza foram utilizados para a metanólise e etanólise de óleo de soja. Os sistemas foram primeiramente representados pelo reator completamente preenchido por triglicerídeos a uma temperatura de 22,75°C (a média das temperaturas adotadas no estudo de KOMERS et al., 2002), ao qual a mistura álcool/catalisador foi

injetada durante os primeiros 10 segundos da etapa transiente, variando-se a vazão em função da densidade do álcool empregado.

5.2.2 Modelo cinético de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010)

Para a simulação do modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010), fixou-se uma temperatura constante de 40°C para o sistema, que é a mesma temperatura empregada nos experimentos. A presença de catalisador como um dos componentes no interior do tanque foi desprezada, dado que, conforme o modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010), este não é consumido em reações secundárias e sua concentração permanece constante ao longo de todo o processo.

As primeiras tentativas de simulação utilizando o modelo cinético de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010) levaram a resultados incoerentes com os próprios resultados experimentais descritos no artigo. Assim, foi feito um novo ajuste a partir dos dados experimentais de frações mássicas das substâncias ao longo do tempo descritos no estudo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010). A produção de biodiesel pôde ser aproximada utilizando-se um modelo cinético de pseudo-segunda ordem:

$$q_E = \frac{k_E q_{E,t}^2}{1 + k_E q_{E,t}} \quad (5.1)$$

em que q_E corresponde à fração mássica de biodiesel ao longo do tempo, $q_{E,t}$ corresponde a um valor hipotético de estabilização da fração mássica de biodiesel e k_E é uma constante de ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem.

O consumo de triglicerídeos pôde ser aproximado por um modelo de segunda ordem, do tipo:

$$q_{TG} = \frac{1}{q_{TG,0}^{-1} + k_{TG}t} \quad (5.2)$$

em que q_{TG} corresponde à fração mássica de triglicerídeos ao longo do tempo, $q_{TG,0}$ corresponde à fração mássica inicial e k_{TG} é uma constante de ajuste ao modelo de cinético de segunda ordem.

O consumo de etanol também foi aproximado por um modelo de segunda ordem, e a equação resultante é análoga à descrita para o consumo de triglicerídeos:

$$q_{ROH} = \frac{1}{q_{ROH,0}^{-1} + k_{ROH}t} \quad (5.3)$$

Os demais glicerídeos presentes na mistura reacional (diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol) foram calculados como um componente único com fração mássica calculada pela subtração dos demais componentes.

Os coeficientes de correlação de Pearson (r) para as EQUAÇÕES 5.1 a 5.3 em relação aos dados experimentais de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010) estão listados na TABELA 5.1.

TABELA 5.1

Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os valores obtidos a partir das equações de ajuste e os dados experimentais.

EQUAÇÃO	r
5.1	0,990765
5.2	0,990881
5.3	0,981945

A proximidade dos valores dos coeficientes de correlação de Pearson em relação a 1 indicam forte correlação linear positiva entre os dados de frações mássicas previstos pelo ajuste e os dados experimentais, isto é, os dados aumentam simultaneamente e apresentam aderência satisfatória entre os pontos experimentais e as retas de melhor ajuste; portanto, as EQUAÇÕES 5.1 a 5.3 podem ser utilizadas para descrever o comportamento do consumo e geração das substâncias no meio reacional.

O ajuste previsto pelas EQUAÇÕES 5.1 a 5.3, no entanto, tem a limitação de ser dependente das frações mássicas iniciais das substâncias no meio reacional. Caso as frações mássicas iniciais de álcool e triglicerídeos sejam alteradas, o ajuste deixa de ser

aplicar. Para as simulações CFD do modelo cinético de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010), a influência das frações mássicas iniciais dos reagentes no rendimento da transesterificação não foi objeto de estudo e, portanto, o ajuste previsto pelas EQUAÇÕES 5.1 a 5.3 pôde ser utilizado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Variação da viscosidade dinâmica ao longo do processo

A viscosidade dinâmica (ou absoluta) do sistema em que ocorre a transesterificação varia pouco em magnitude ao longo do processo. Apesar de serem imiscíveis, biodiesel e glicerol formados no processo de transesterificação podem ser aproximados, em um tanque agitado, por uma mistura de viscosidade similar à viscosidade da mistura de triglicerídeos e um álcool de cadeia curta. A FIGURA 6.1 ilustra a pouca variação, em ordem de magnitude, da viscosidade dinâmica do sistema reacional ao longo do tempo comparada com valores fixos de viscosidade dos produtos da reação.

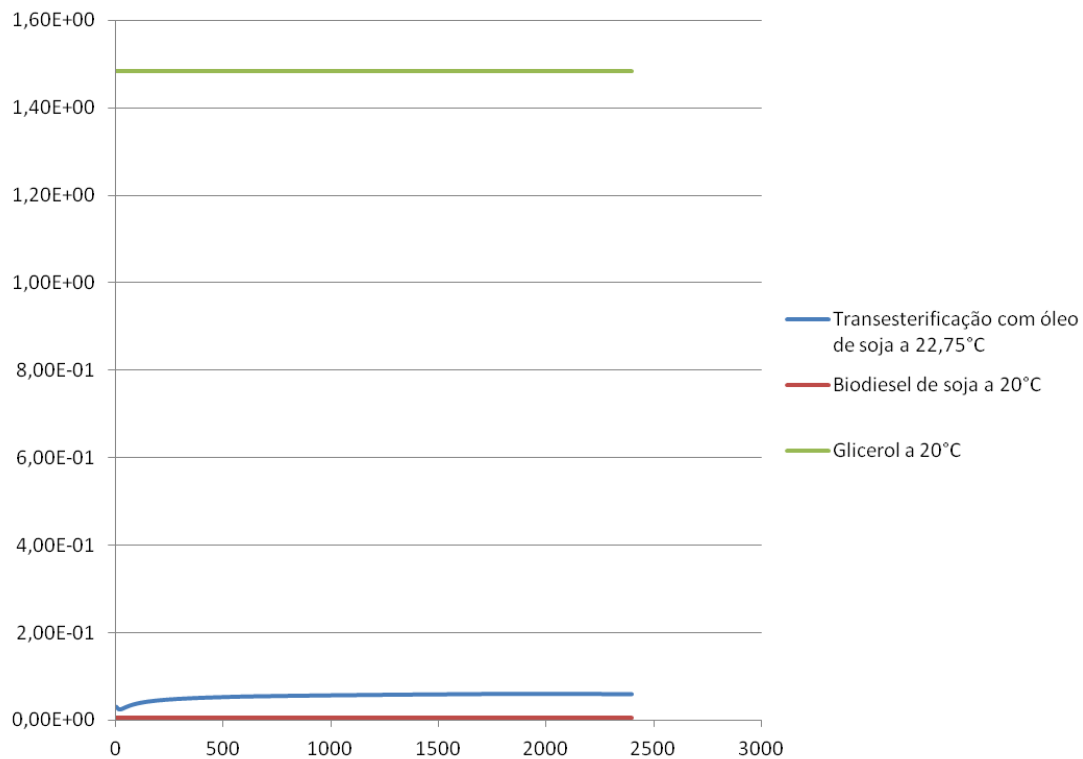


FIGURA 6.1 - Viscosidades dinâmicas, em Pa·s⁻¹, do processo de transesterificação ao longo do tempo e dos produtos isolados da reação de transesterificação.

6.2 Simulação de tanque em escala industrial segundo o modelo de KOMERS et al. (2002)

Nas simulações realizadas na geometria do tanque em escala industrial, foram adotadas fração molar entre álcool e triglicerídeos de 2,0233 e entre catalisador e triglicerídeos de 0,1225, isto é, as mesmas frações molares adotadas no trabalho experimental de KOMERS et al. (2002).

Os resultados obtidos nas simulações revelaram a distribuição das frações mássicas das substâncias no reator para diferentes intervalos de tempo de reação. A eficiência da mistura pode ser comprovada considerando-se os perfis de concentração de biodiesel no reator. No início das simulações em regime transiente, a concentração de biodiesel é mais alta próximo ao tubo de injeção. Posteriormente, o biodiesel começa a se espalhar e também a se formar no fundo do tanque (FIGURAS 6.2 a 6.7).

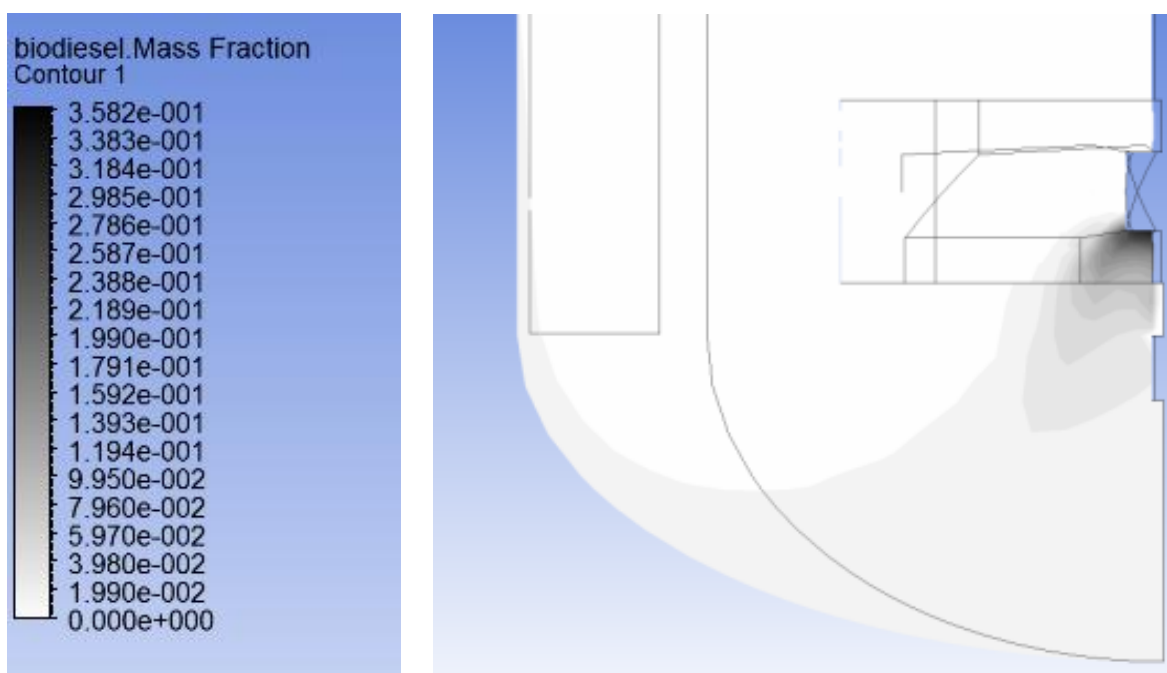


FIGURA 6.2 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 40 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

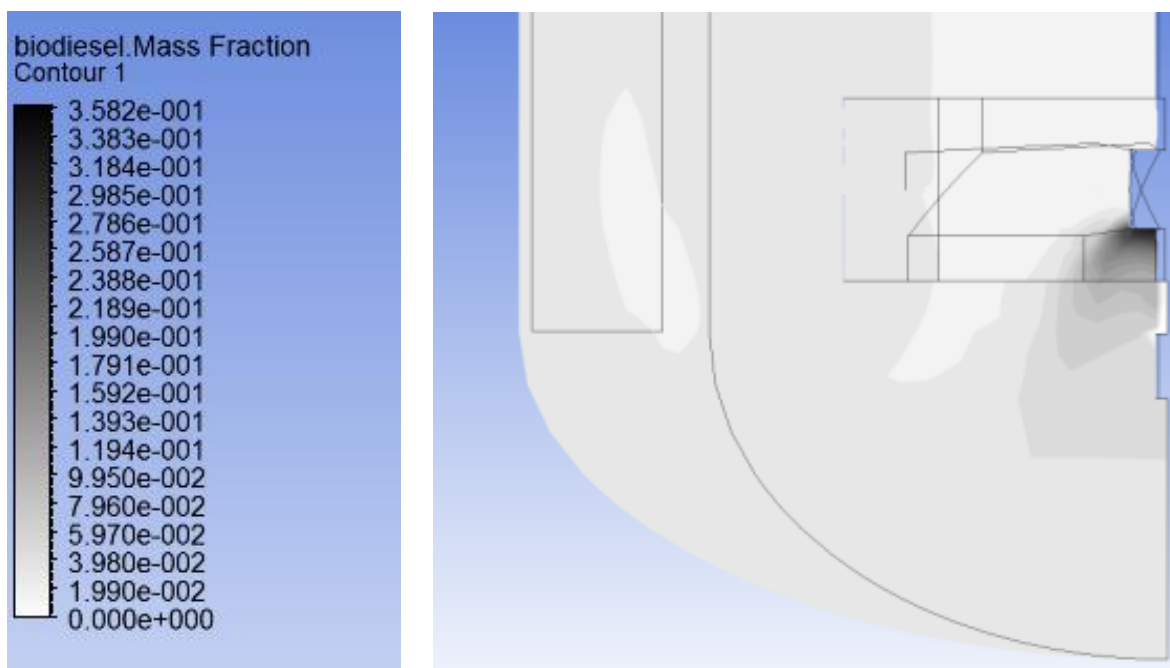


FIGURA 6.3- Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 50 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

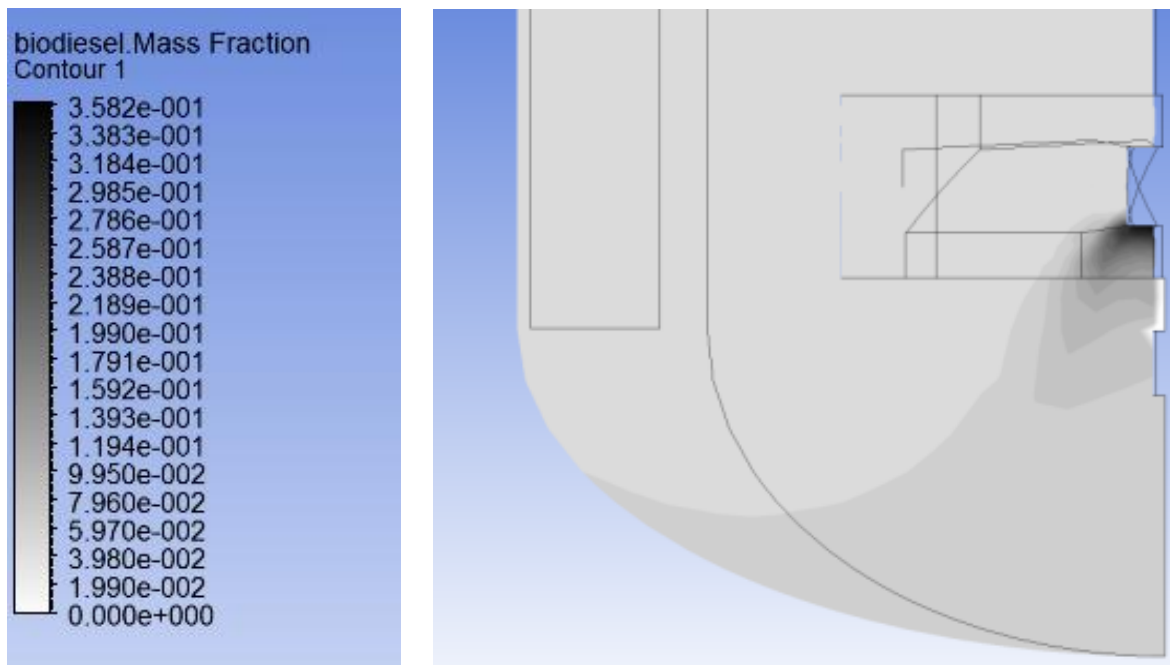


FIGURA 6.4 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 60 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

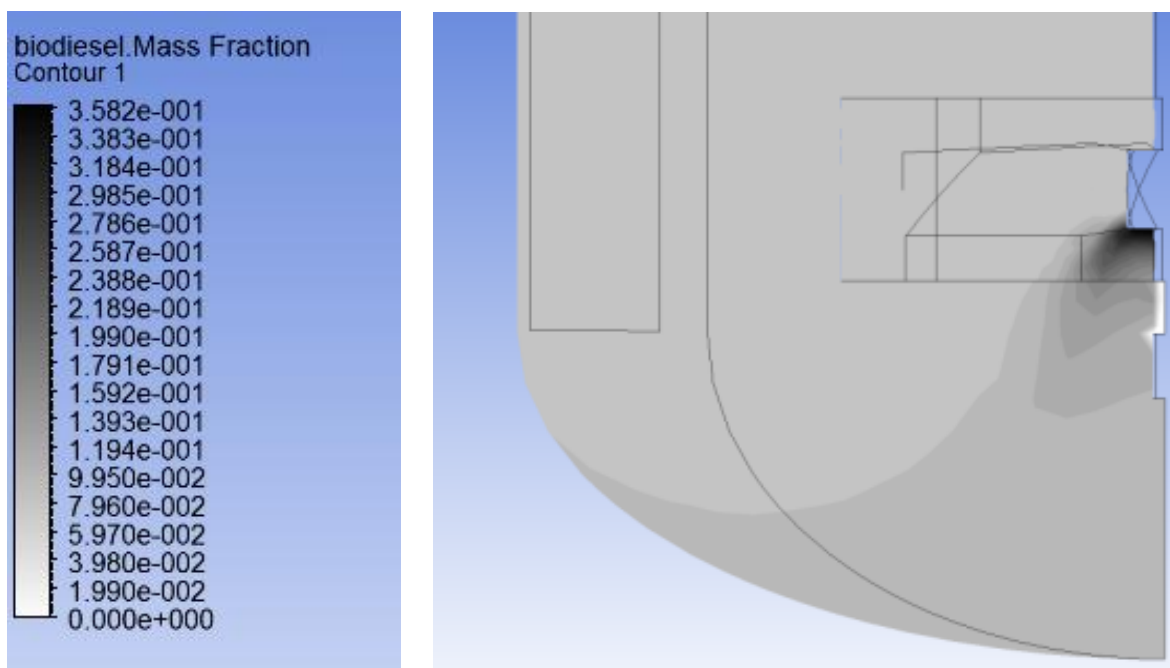


FIGURA 6.5 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 70 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

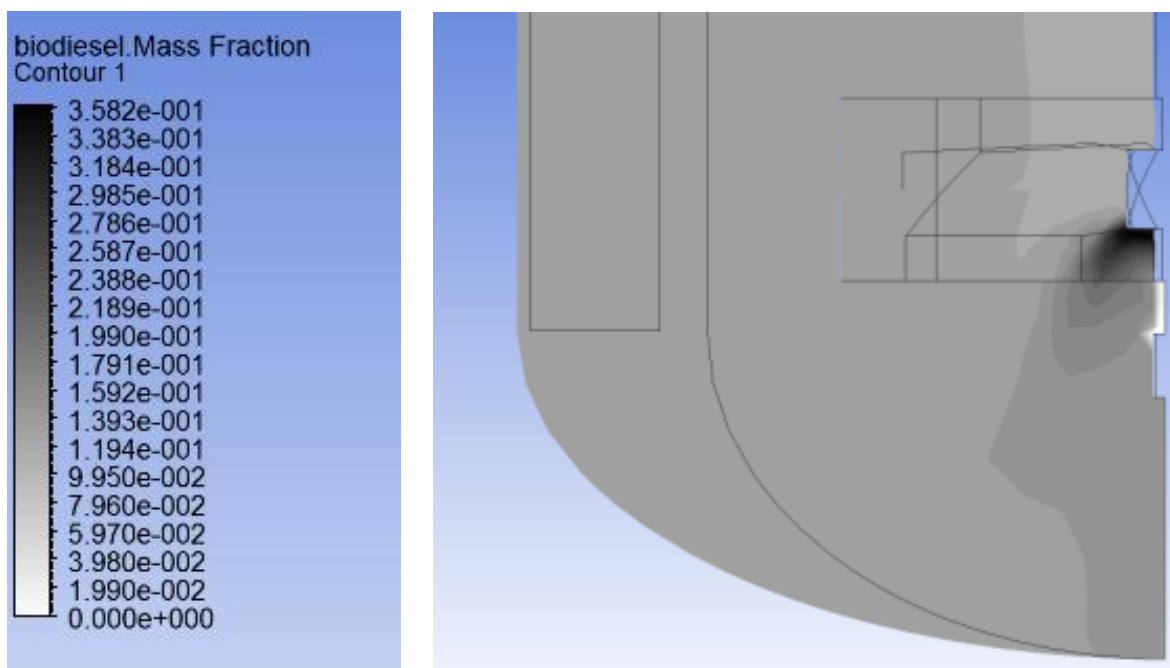


FIGURA 6.6 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 80 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

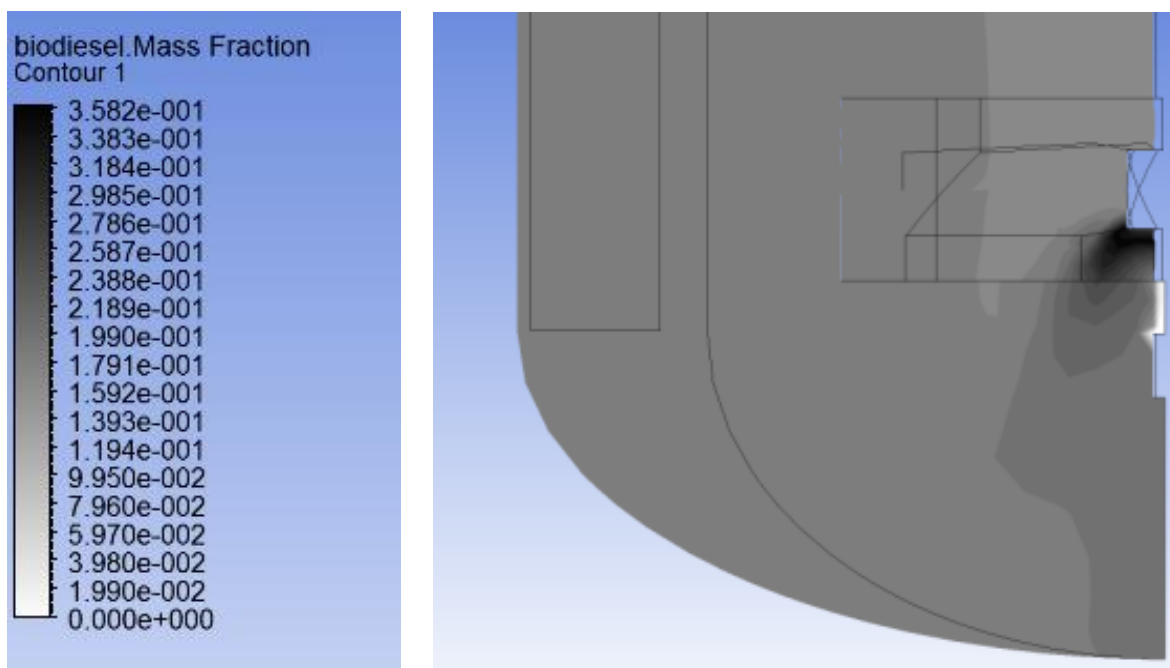


FIGURA 6.7 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 90 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

Alguns minutos após a injeção da mistura etanol-KOH no reator, o biodiesel se encontra uniformemente distribuído pelo tanque, exceto por uma pequena zona morta próxima à saída do tubo de injeção, onde a concentração de etanol permanece alta mesmo após a adição da mistura etanol-catalisador ao tanque cessar e todos os perfis de concentração das substâncias atingirem o equilíbrio (FIGURAS 6.8 a 6.13).

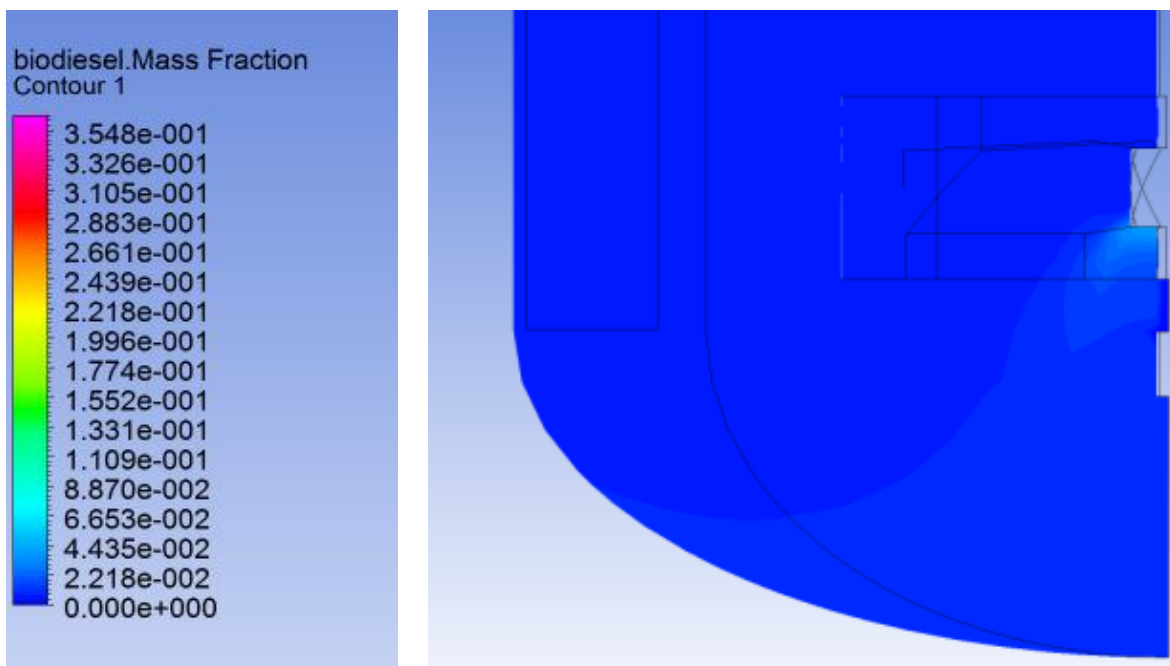


FIGURA 6.8 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 60 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

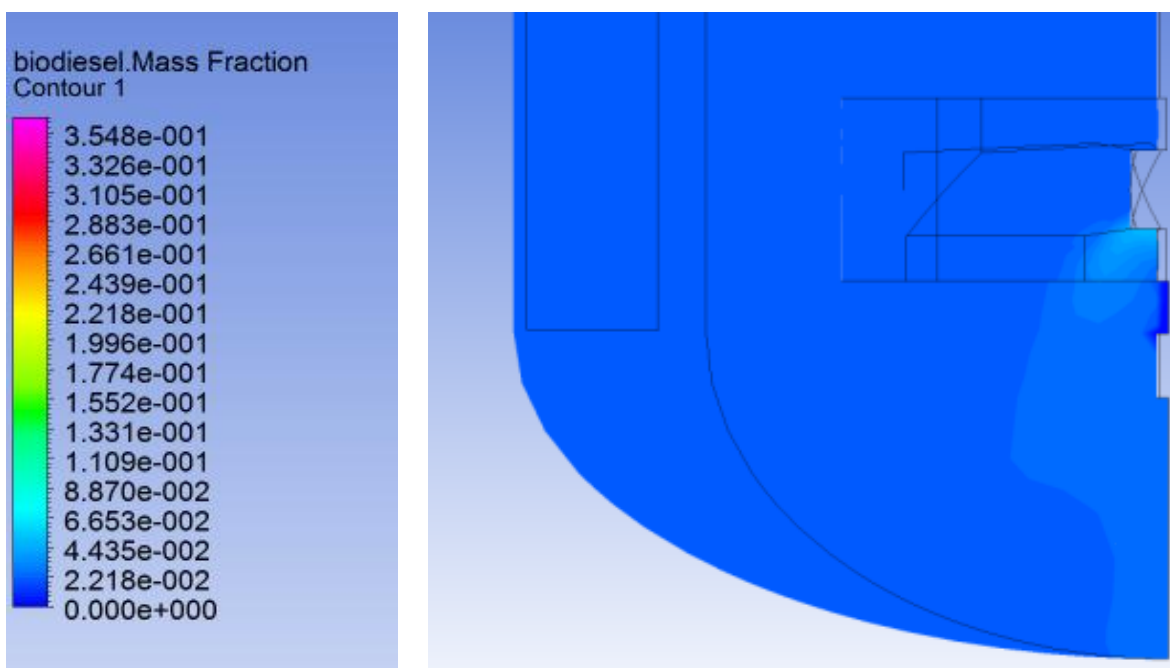


FIGURA 6.9 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 90 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

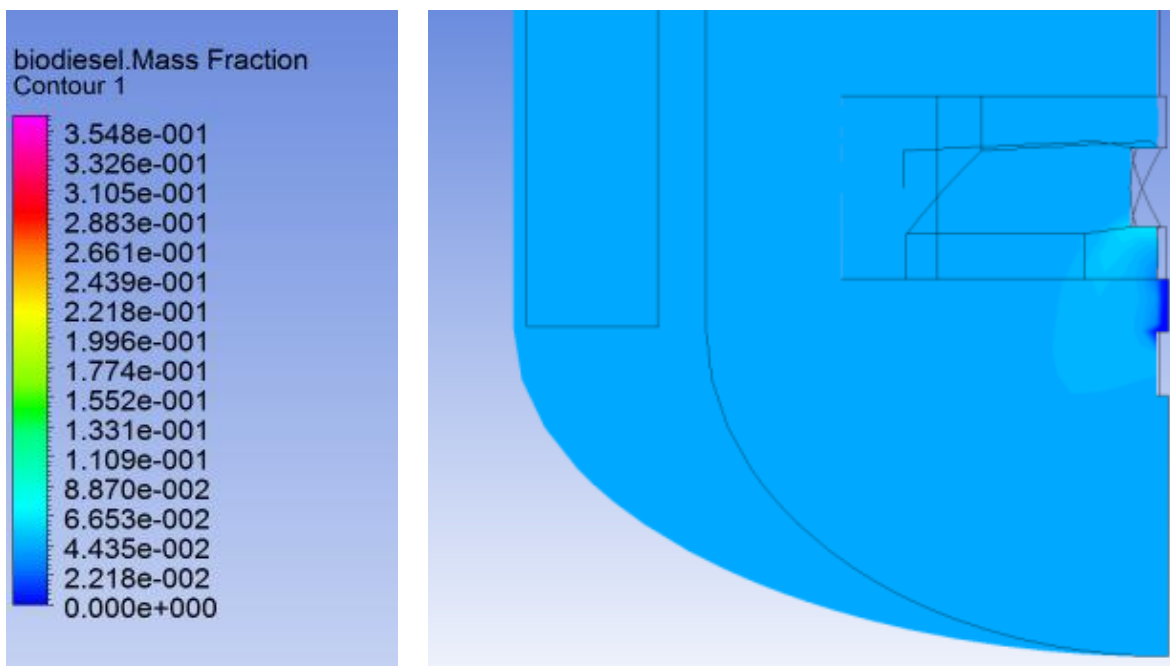


FIGURA 6.10 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 120 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

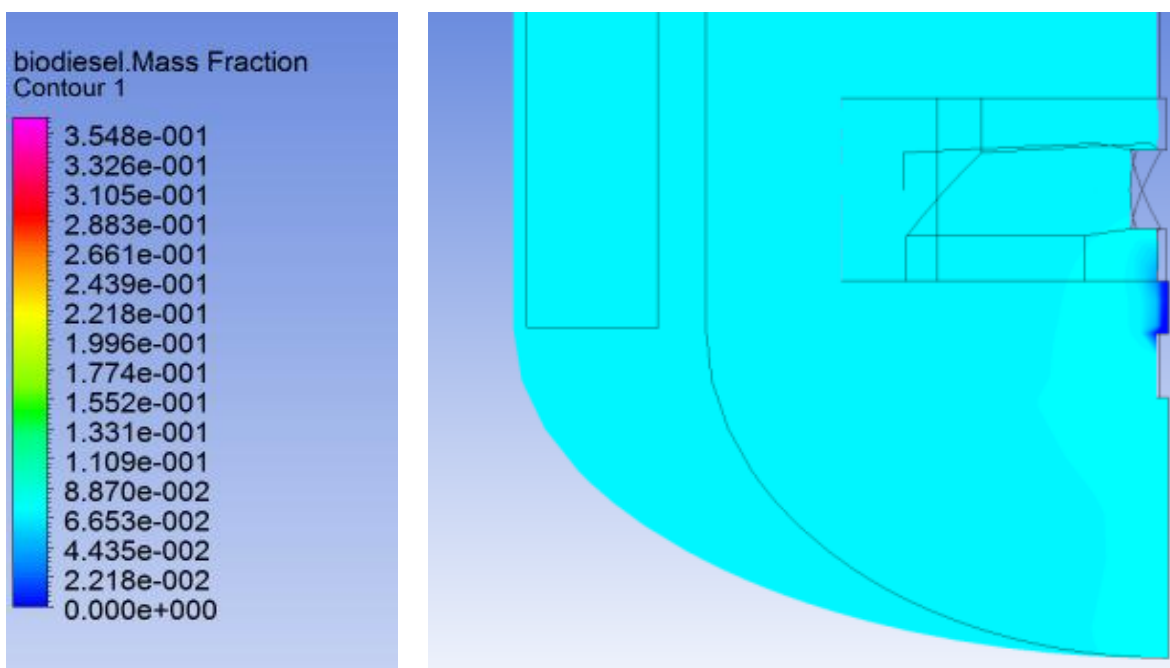


FIGURA 6.11 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 150 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

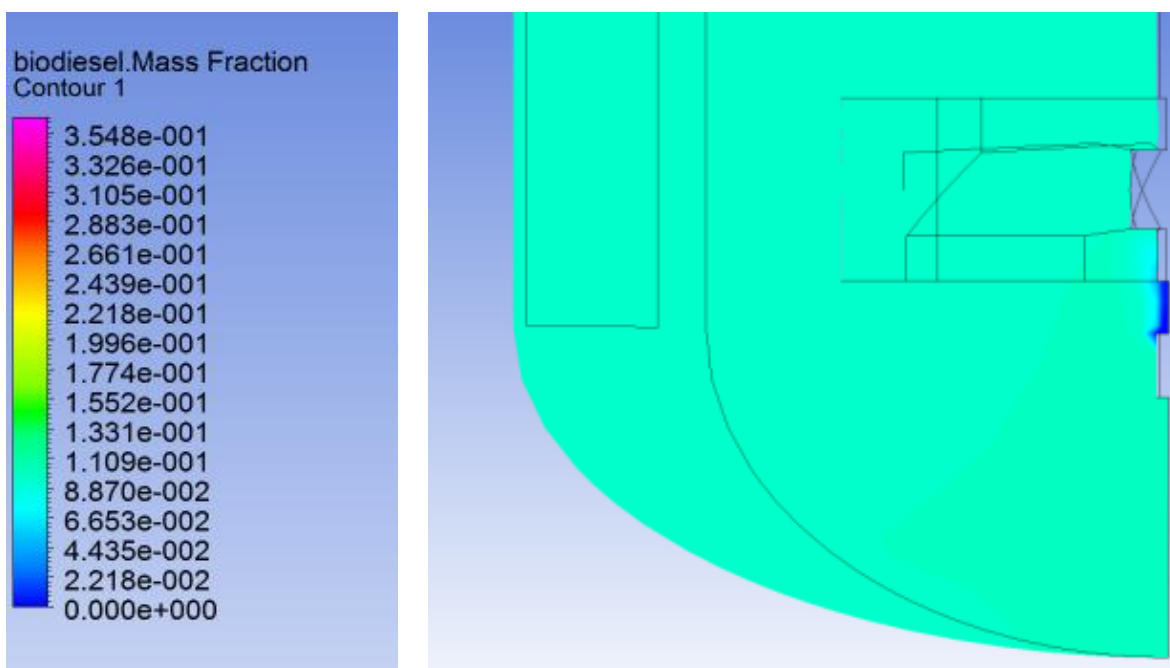


FIGURA 6.12 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 180 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

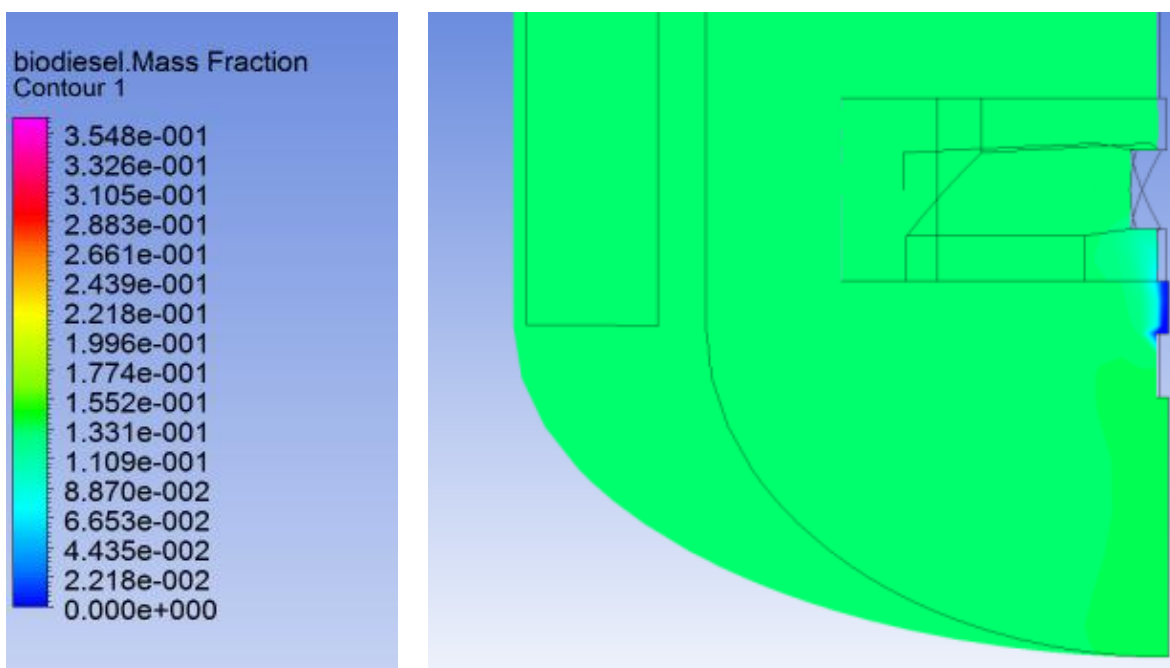


FIGURA 6.13 - Padrões representativos da fração mássica de biodiesel após 210 segundos do início da injeção da mistura etanol-KOH no reator.

A distribuição de concentrações calculadas no presente estudo para os reagentes e produtos (FIGURAS 6.14 a 6.16) estão de acordo com os resultados apresentados em KOMERS et al. (2002). As concentrações de etanol e catalisador aumentaram enquanto a mistura destes era injetada no tanque e, após o término da injeção, começaram a decrescer devido à transesterificação e também às reações secundárias de saponificação. Esse aumento seguido de decréscimo justifica os picos observados nas curvas dessas duas substâncias. Diglicerídeos e monoglicerídeos também apresentaram um pico de concentrações, o que está em concordância com o fato de serem formados a partir dos triglicerídeos e, posteriormente, consumidos para formar biodiesel e glicerol, respectivamente.

O equilíbrio é alcançado mais rapidamente e a concentração final de biodiesel é um pouco superior quando é utilizada a maior vazão na injeção da mistura etanol-KOH no tanque, de 1,5 kg/s (FIGURA 6.17). A quantidade de etanol consumida ao final da transesterificação é maior para essa vazão. Os triglicerídeos são consumidos mais rápido, mas a concentração molar final de triglicerídeos nas simulações varia pouco entre as diferentes vazões de injeção, indicando que, para a maior vazão, ocorre um consumo mais intenso de diglicerídeos e monoglicerídeos.

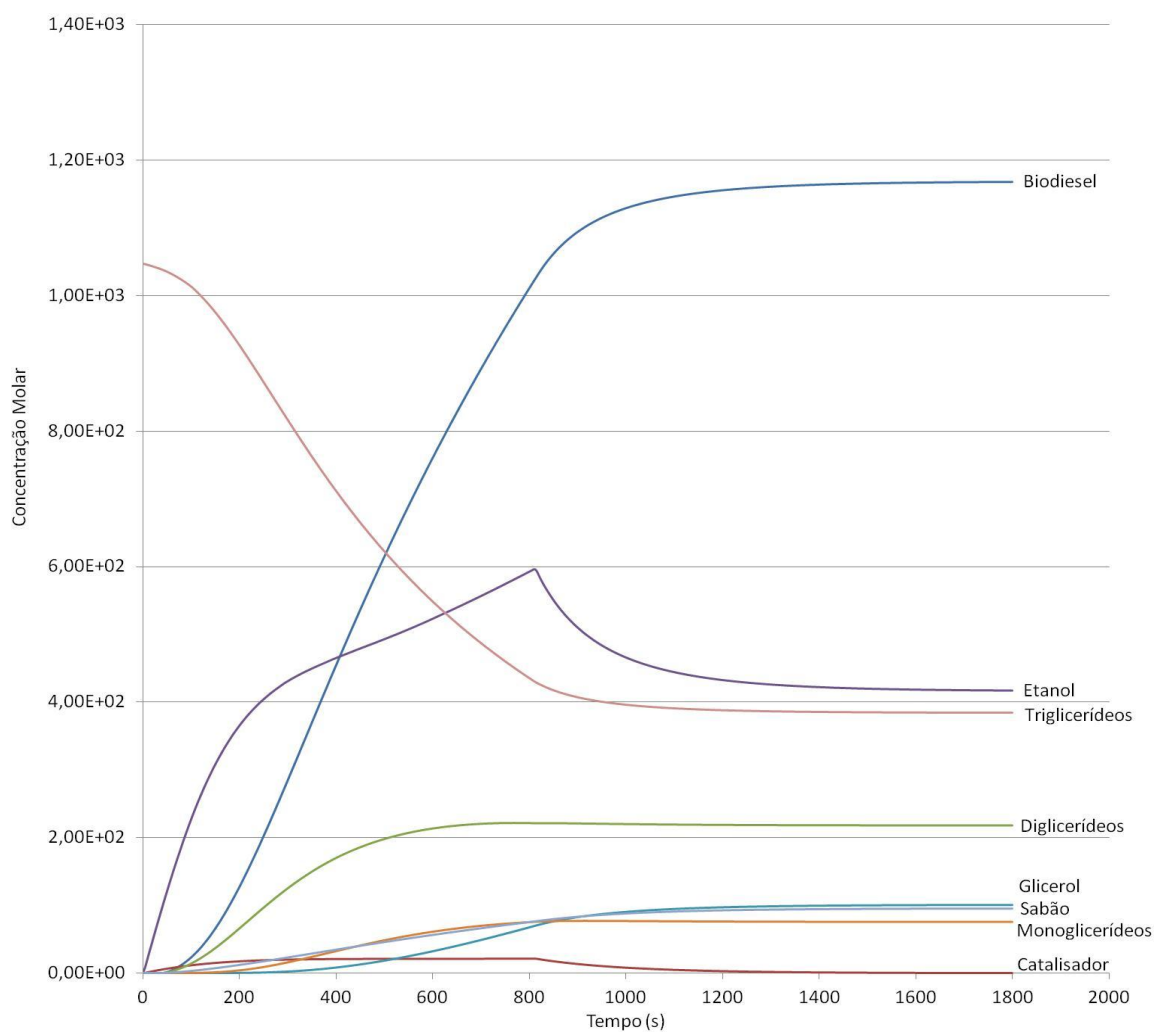


FIGURA 6.14 - Concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) para a simulação com injeção da mistura etanol-KOH a uma vazão de 0,5 kg/s.

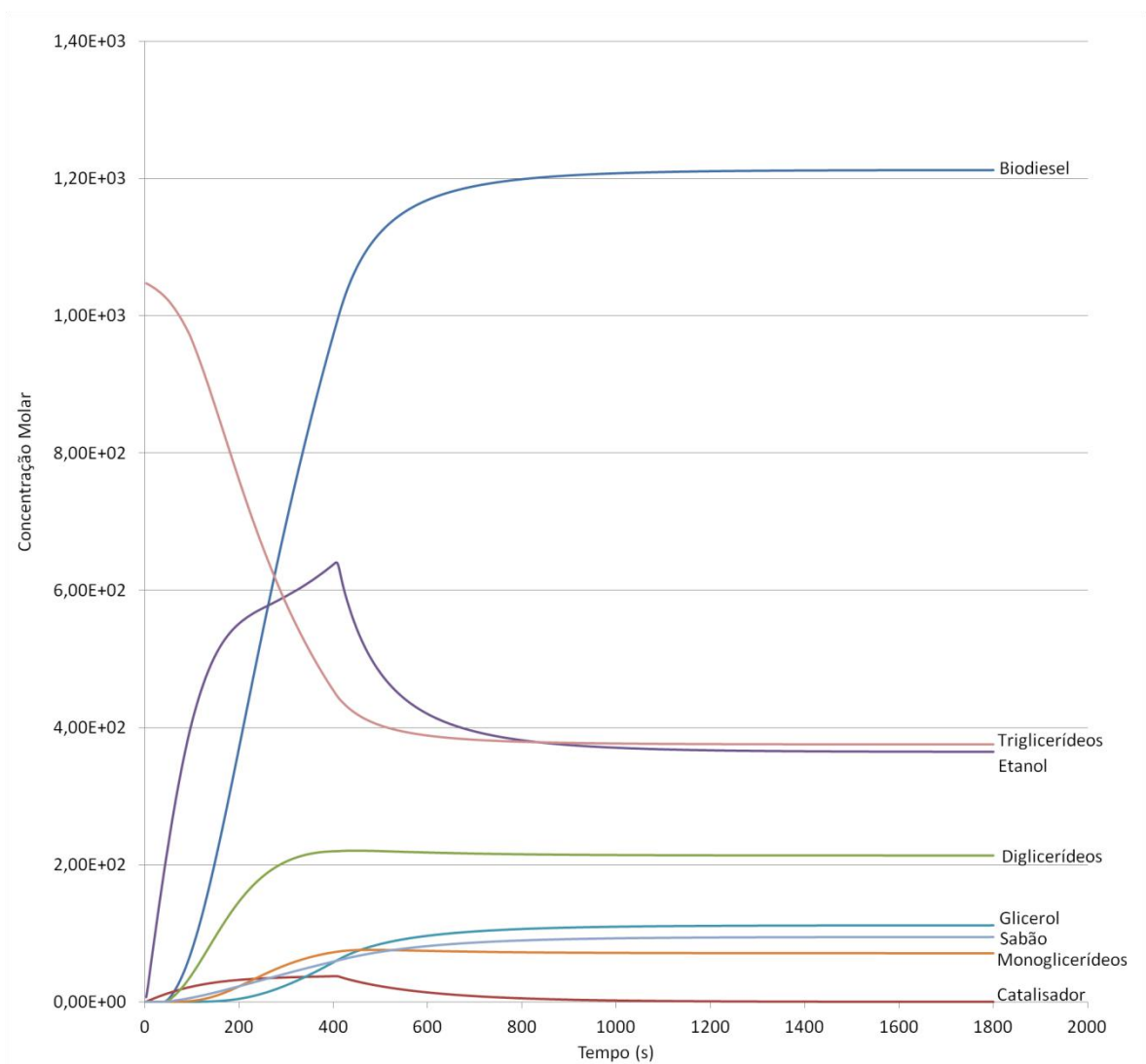


FIGURA 6.15 - Concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) para a simulação com injeção da mistura etanol-KOH a uma vazão de 1,0 kg/s.

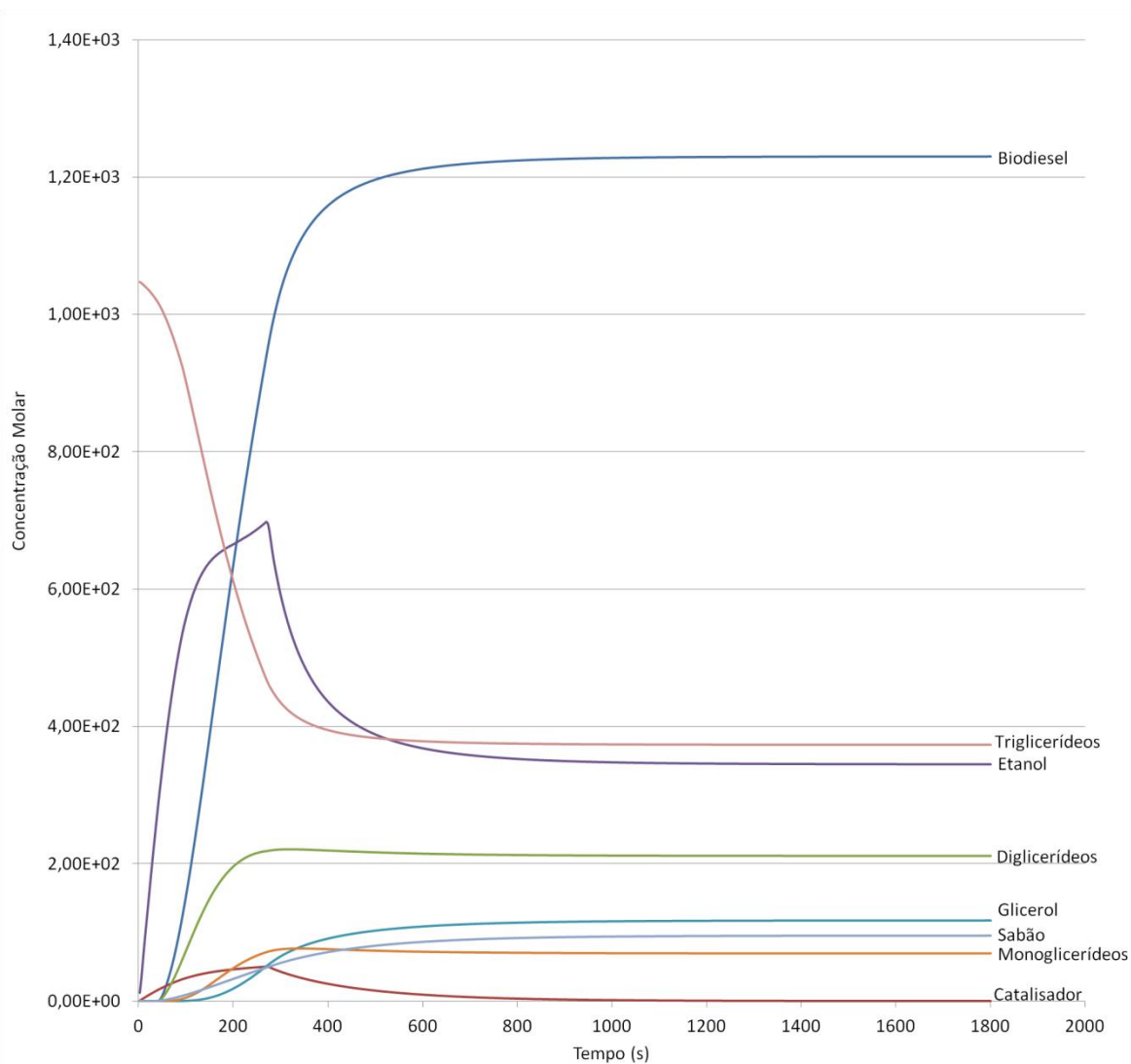


FIGURA 6.16 - Concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) para a simulação com injeção da mistura etanol-KOH a uma vazão de 1,5 kg/s.

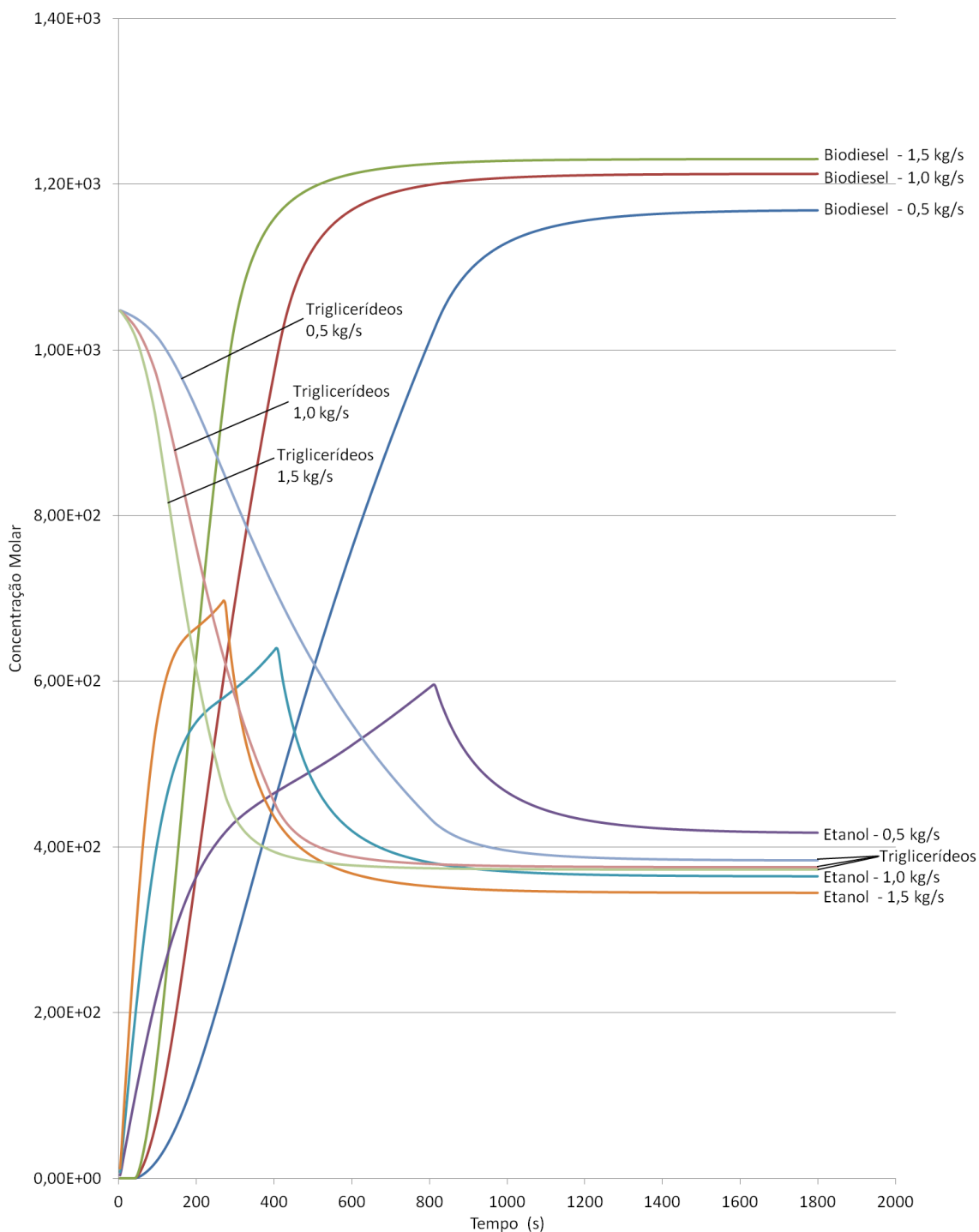


FIGURA 6.17 - Comparativo das concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) de triglicerídeos, etanol e biodiesel para simulações com diferentes vazões de injeção da mistura etanol-KOH.

As curvas de concentração apresentadas no trabalho de KOMERS et al. apresentaram concentração de glicerol superior à de triglicerídeos no equilíbrio e

rendimento de biodiesel superior. A escolha das constantes obtidas por KOMERS et al. por meio do programa GEPASI em vez das constantes calculadas por meio do tratamento de dados experimentais utilizando o método *Runge-Kutta* pode ser a razão para essa discrepância, já que a maior diferença entre as constantes GEPASI e as constantes *Runge-Kutta* está na constante de taxa de reação correspondente à alcoólise de monoglicérides, reação responsável por gerar glicerol e biodiesel.

O efeito do emprego das constantes calculadas por KOMERS et al. (2002) pelo método Runge-Kutta também foi testado na simulação CFD. Um rendimento mais alto, de 43%, foi obtido. Ainda assim, este rendimento é um pouco inferior àquele obtido experimentalmente, de 47%. O uso de constantes de taxa de reação obtidas por meio de experimentos de metanólise de óleo de colza para modelar a reação entre óleo de soja e etanol pode ser a justificativa para o desvio encontrado no rendimento final. Como a razão entre álcool e triglicérides utilizada no presente estudo foi a mesma empregada em KOMERS et al. (2002) e está abaixo do valor estequiométrico, que é igual a 3, o rendimento obtido está abaixo do valor de 85% normalmente encontrado na literatura (SLINN e KENDALL, 2009).

6.3 Simulação de tanque em escala piloto segundo o modelo de KOMERS et al. (2002)

Simulações utilizando o modelo cinético de Komers no reator em escala piloto foram feitas considerando-se a transesterificação de óleo de soja com etanol (FIGURA 6.18) e com metanol (FIGURA 6.19), utilizando-se hidróxido de potássio como catalisador.

Fixou-se a fração mássica inicial de triglicérides em 0,89757, e a fração mássica inicial da mistura álcool + KOH em 0,10176. A fração mássica restante, de 0,00068, correspondeu à água residual, incluída para verificação da cinética das reações secundárias de saponificação.

Utilizou-se um tempo de injeção da mistura álcool-KOH bastante curto, de apenas 10 segundos. Em concordância com as conclusões obtidas nas simulações do processo em escala industrial, a transesterificação acontece mais rápido e com maior rendimento quanto mais rapidamente a mistura álcool-KOH for inserida no tanque.

Observou-se maior rendimento para a reação com metanol nessas simulações, pois, uma vez fixada a proporção mássica inicial entre álcool e triglicerídeos, o excesso molar de álcool é maior para a reação com metanol.

Observou-se consumo dos alcoóis seguido de ligeiro aumento de concentração molar. Isto está em concordância com a ocorrência da reação de saponificação descrita pela EQUAÇÃO 4.9, que prevê formação de álcool.

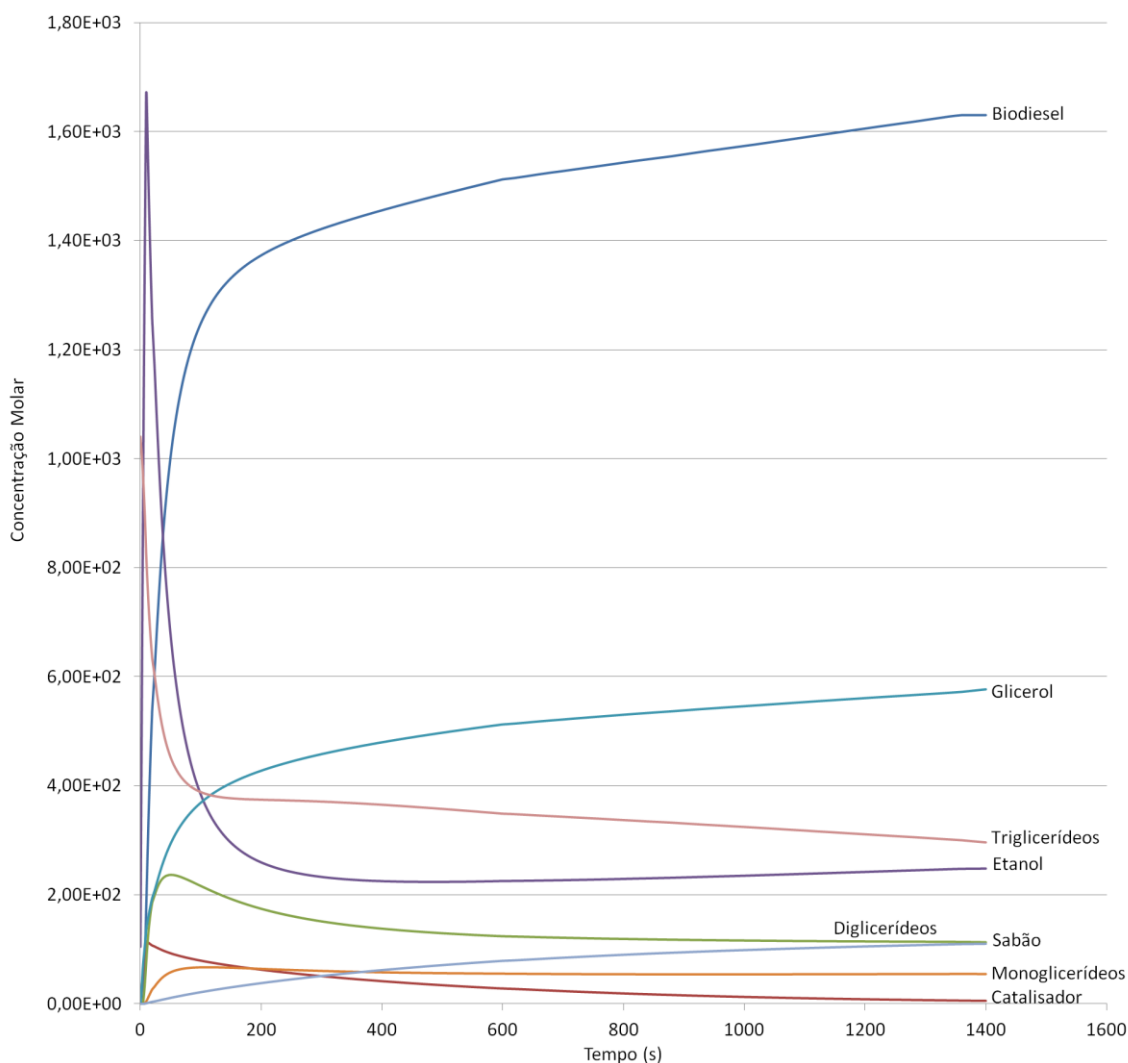


FIGURA 6.18 - Concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) para a simulação da transesterificação entre etanol e óleo de soja.

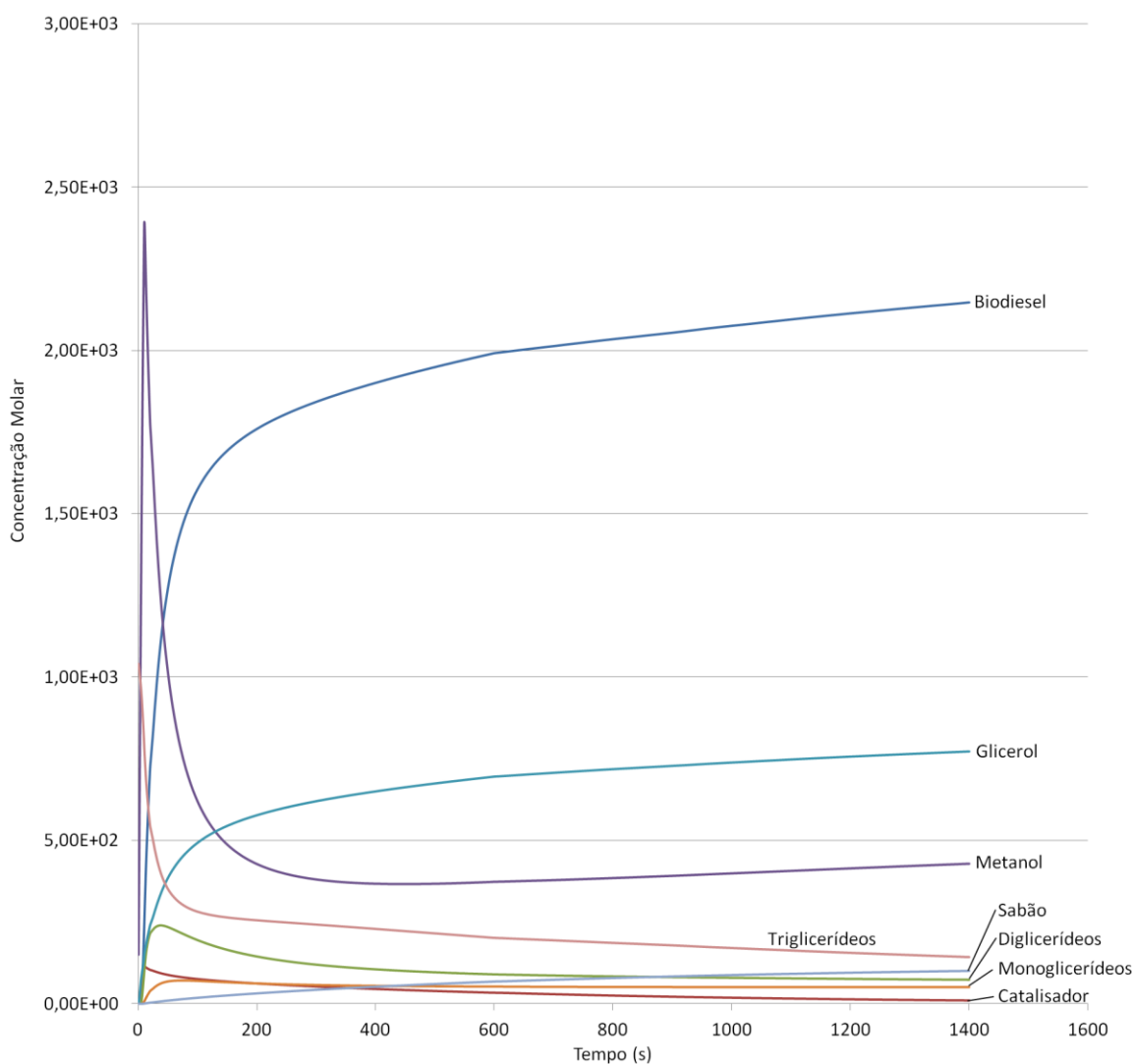


FIGURA 6.19 - Concentrações molares versus tempo decorrido (em segundos) para a simulação da transesterificação entre metanol e óleo de soja.

Para efeito de comparação entre modelos cinéticos, foi traçado um gráfico de frações mássicas ao longo do tempo decorrido, em segundos, obtidas na simulação do modelo de KOMERS et al. (2002) aplicado à transesterificação de óleo de soja com etanol (FIGURA 6.20).

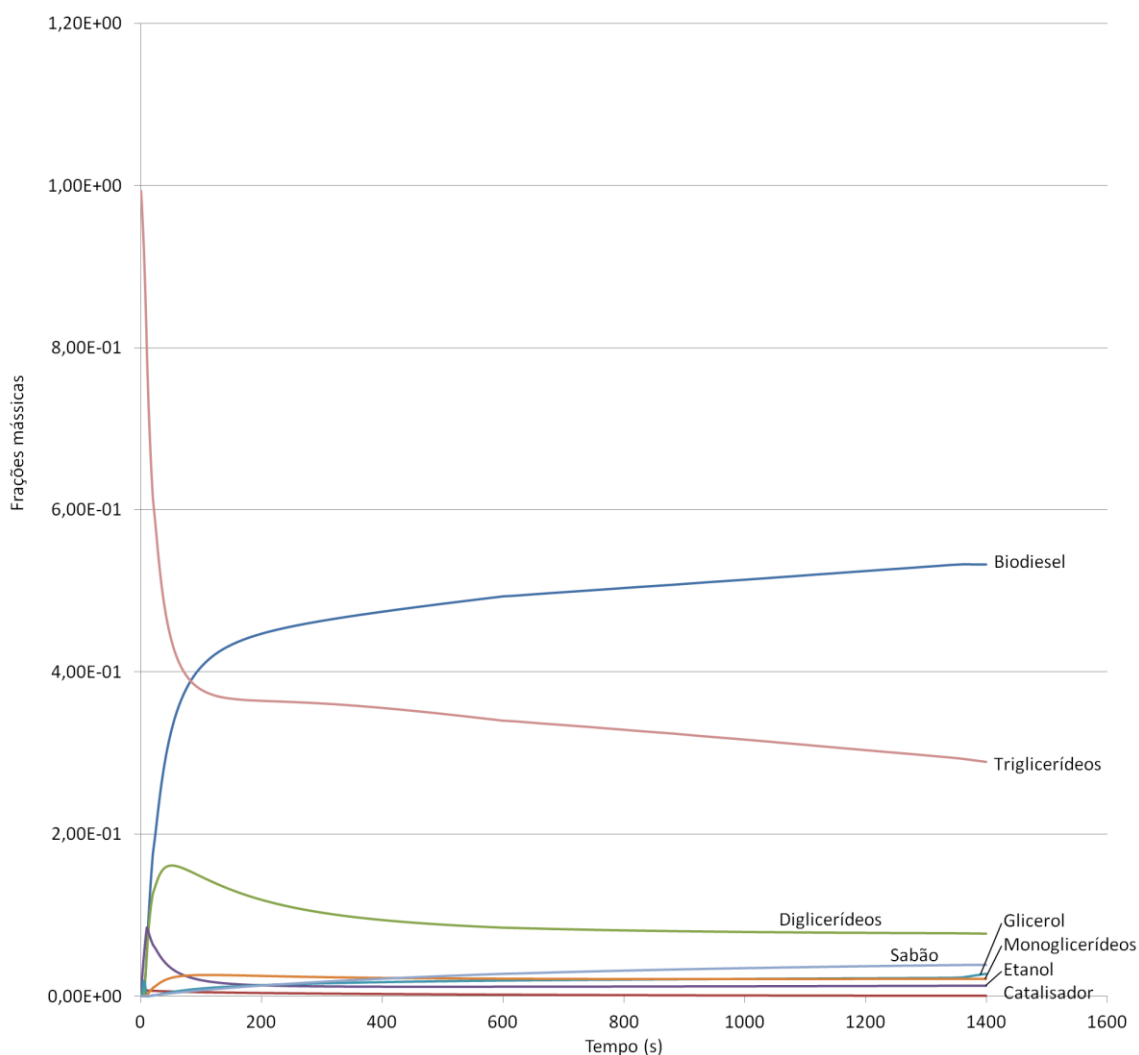


FIGURA 6.20 - Frações mássicas versus tempo decorrido (em segundos) obtidas para os diversos componentes reacionais empregando-se o modelo de KOMERS et al. (2002) aplicado à reação entre etanol e óleo de soja.

6.4 Simulação de tanque em escala piloto segundo o modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010)

Os resultados experimentais de AHIEKPOR E KUWORNOO (2010), aplicados à transesterificação do óleo de semente de palma, foram comparados aos resultados obtidos com as simulações CFD utilizando-se os ajustes correspondentes às EQUAÇÕES 5.1 a 5.3.

As curvas obtidas por meio destes ajustes e os pontos experimentais estão representados na FIGURA 6.21.

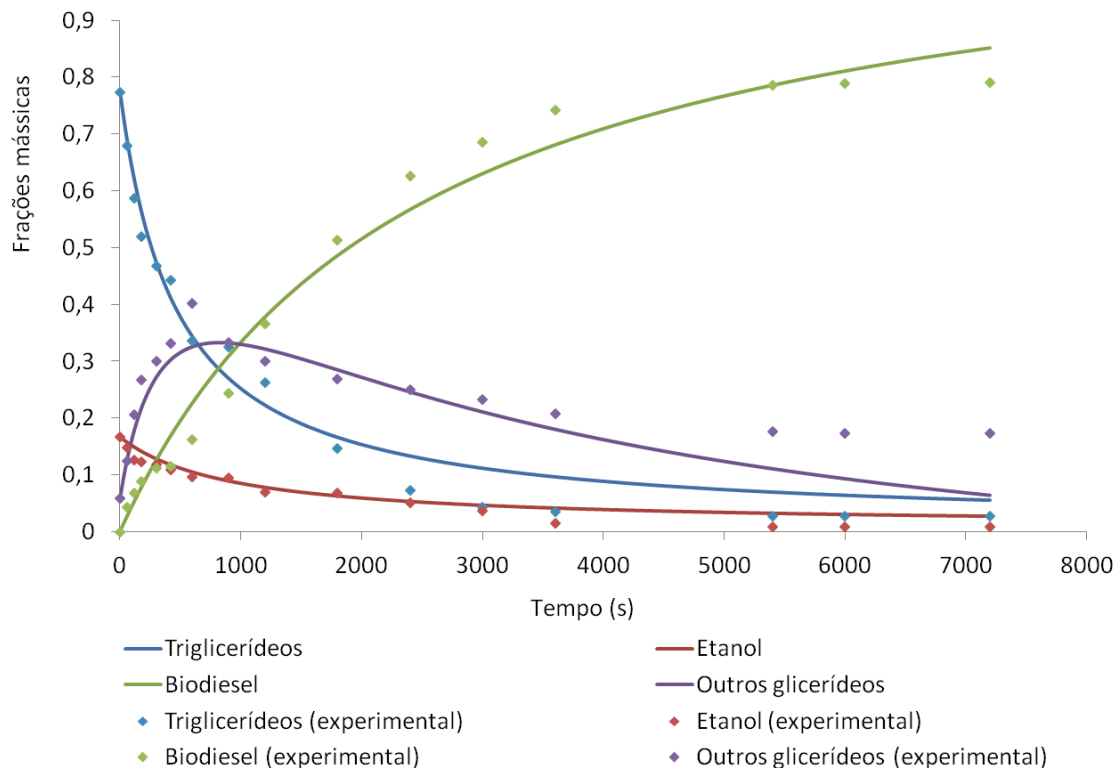


FIGURA 6.21 - Frações mássicas versus tempo decorrido (em segundos) para os diversos componentes reacionais medidas experimentalmente por AHIEKPOR e KUWORNOO (2010), representadas pelos pontos no gráfico, e valores obtidos por meio da simulação CFD, representados pelas linhas contínuas.

Foram testadas velocidades de rotação do impelidor de 1200, 1500 e 1800 RPM, mas não se observou diferença significativa no rendimento final da transesterificação nos três casos. A utilização da velocidade de rotação menor, nesse caso, teria a vantagem de ser energeticamente mais eficiente. Conclui-se, portanto, que a cinética química é limitante para o processo de etanolise estudado. Isto está de acordo com o fato de o etanol ser miscível com os demais componentes da mistura reacional. A hidrodinâmica apresenta maior influência em processos de metanolise, devido à maior separação de fases.

Observou-se cinética muito mais lenta do modelo de AHIEKPOR e KUWORNOO (2010) comparada à cinética do modelo de KOMERS et al. (2002) em termos do tempo gasto para que as curvas de frações mássicas das substâncias se

aproximem do equilíbrio. Considerando que as condições em que ambos os experimentos foram realizados são semelhantes (reação em batelada em escala laboratorial com agitador magnético), verifica-se que as constantes de taxa de reação são fortemente dependentes do óleo vegetal empregado nos experimentos.

6.4.1 Efeito dos modelos de turbulência

Analisou-se a utilização de diferentes modelos de turbulência nos cálculos hidrodinâmicos, empregando-se em todos os casos uma velocidade de rotação de 1200 rpm. Foram testados os modelos k- ϵ , k- ϵ EARSM, BSL EARSM, k- ω e também a hipótese de escoamento laminar (desconsiderando-se qualquer modelo de turbulência).

De todos os modelos de turbulência, o modelo k- ϵ apresentou os menores resíduos e também a menor oscilação dos resultados, como pode ser observado nas FIGURAS 6.22 a 6.28, que representam o monitoramento dos valores quadráticos médios (RSM, do inglês *root mean square*) dos resíduos ao longo das simulações.

Os cálculos divergiram quando empregado o modelo k- ϵ EARSM, mesmo aumentando o número de iterações do estado estacionário de 100 para 1000, na tentativa de aumentar a estabilidade numérica.

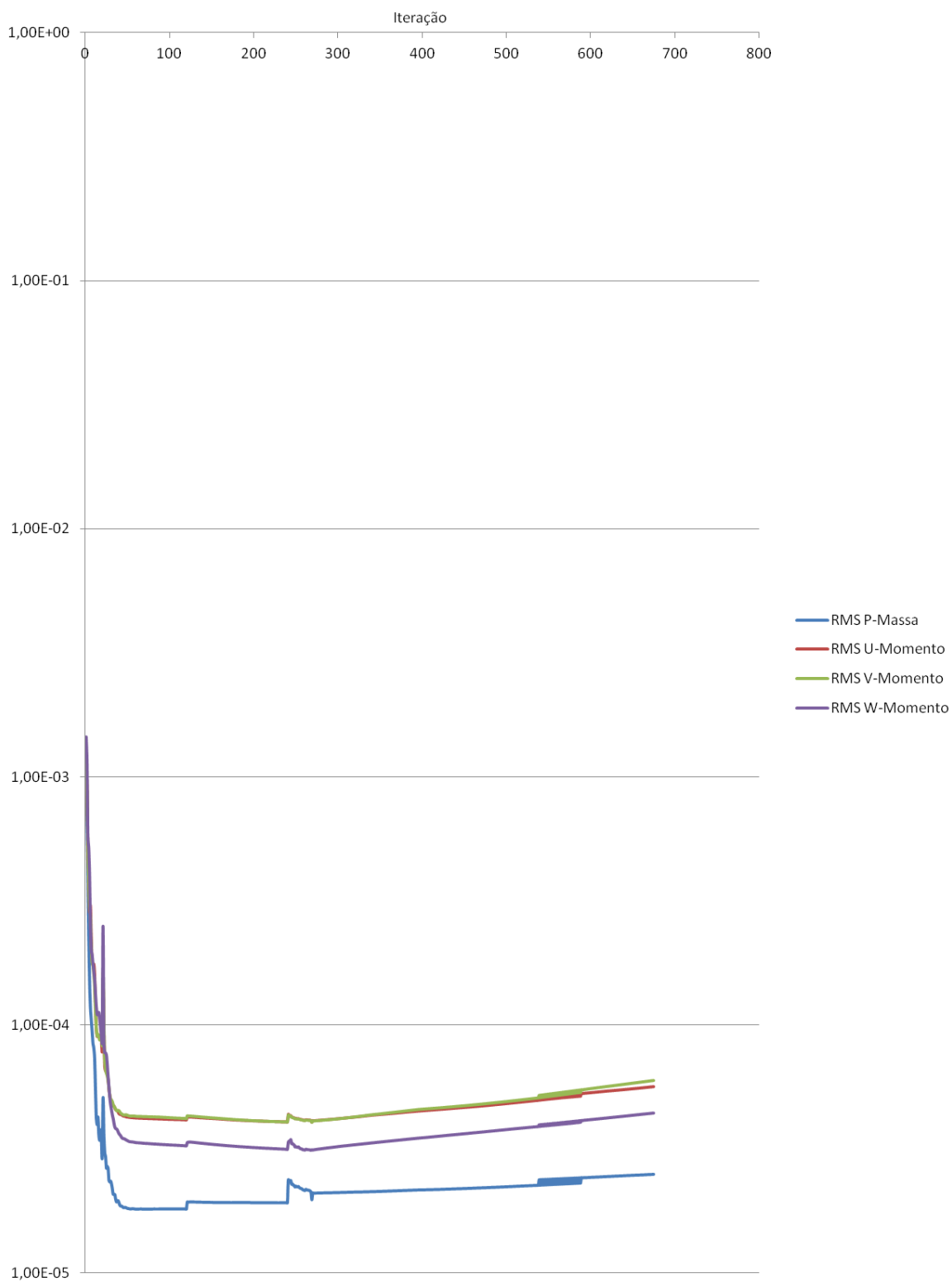


FIGURA 6.22 - RMS dos resíduos das equações de conservação de momento e massa versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência k- ϵ .

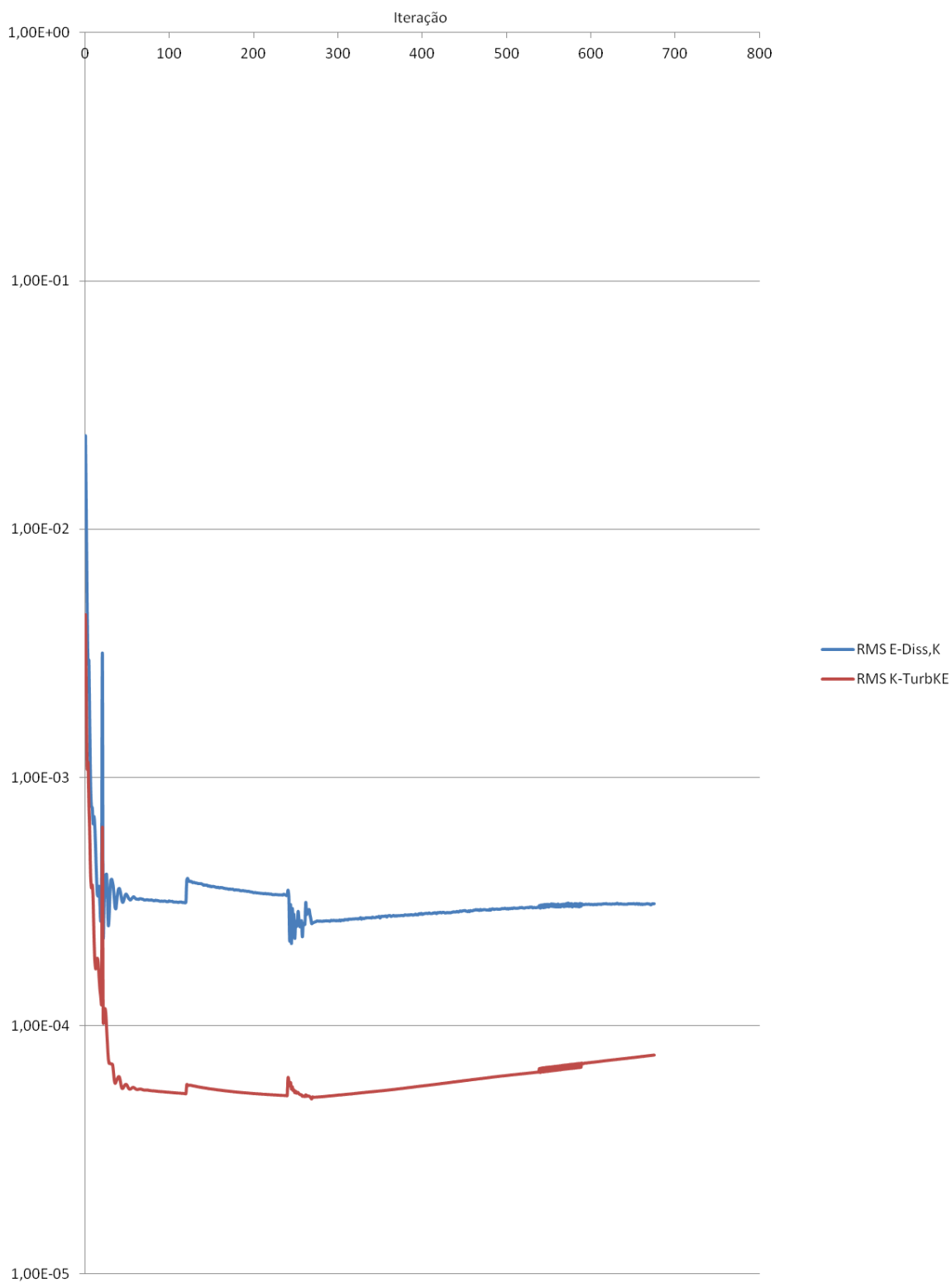


FIGURA 6.23 - RMS dos resíduos das equações de transporte de energia cinética turbulenta e de dissipação da energia cinética turbulenta versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência k- ϵ .

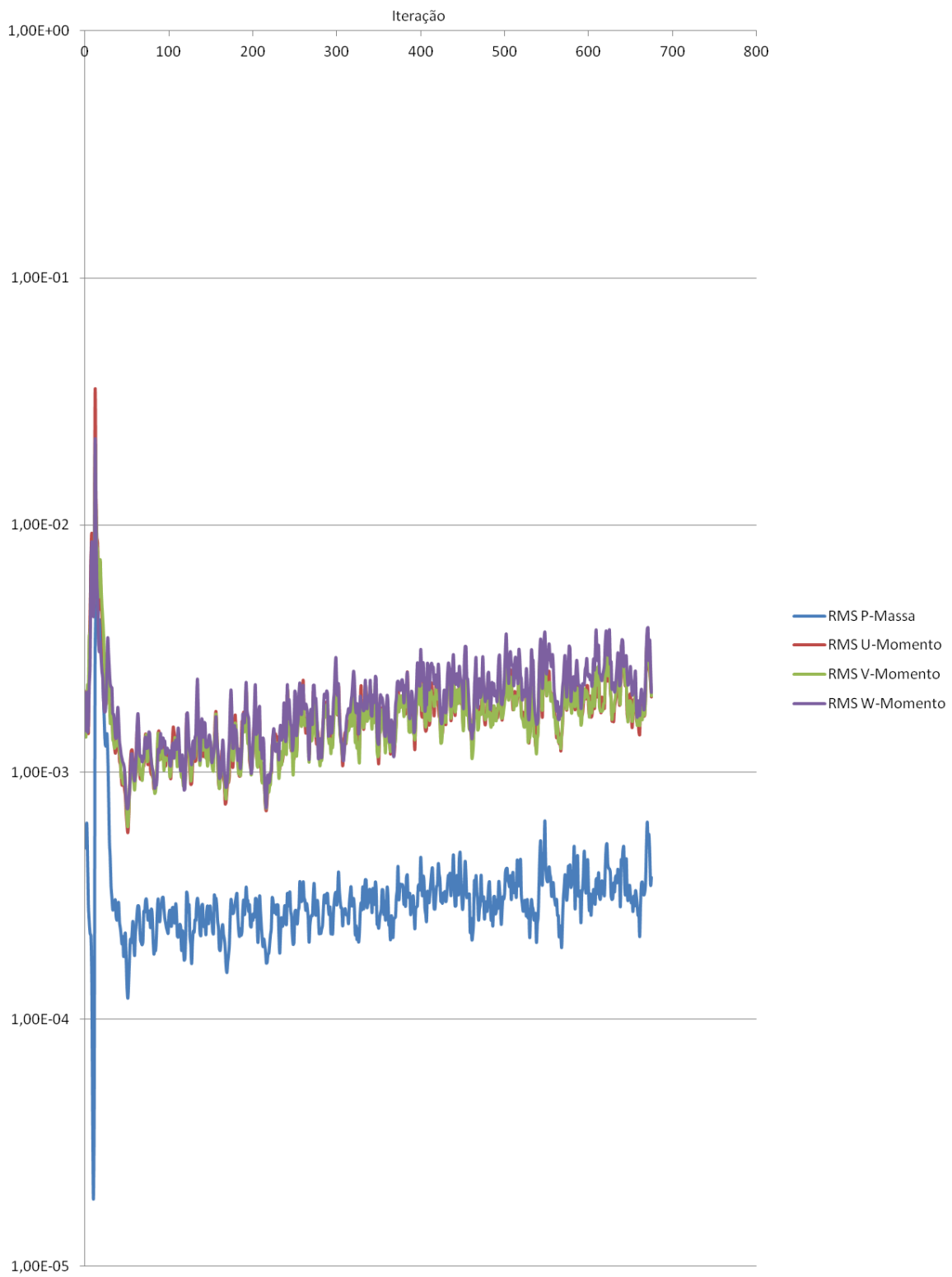


FIGURA 6.24 - RMS dos resíduos das equações de conservação de momento e massa versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência BSL EARSM.

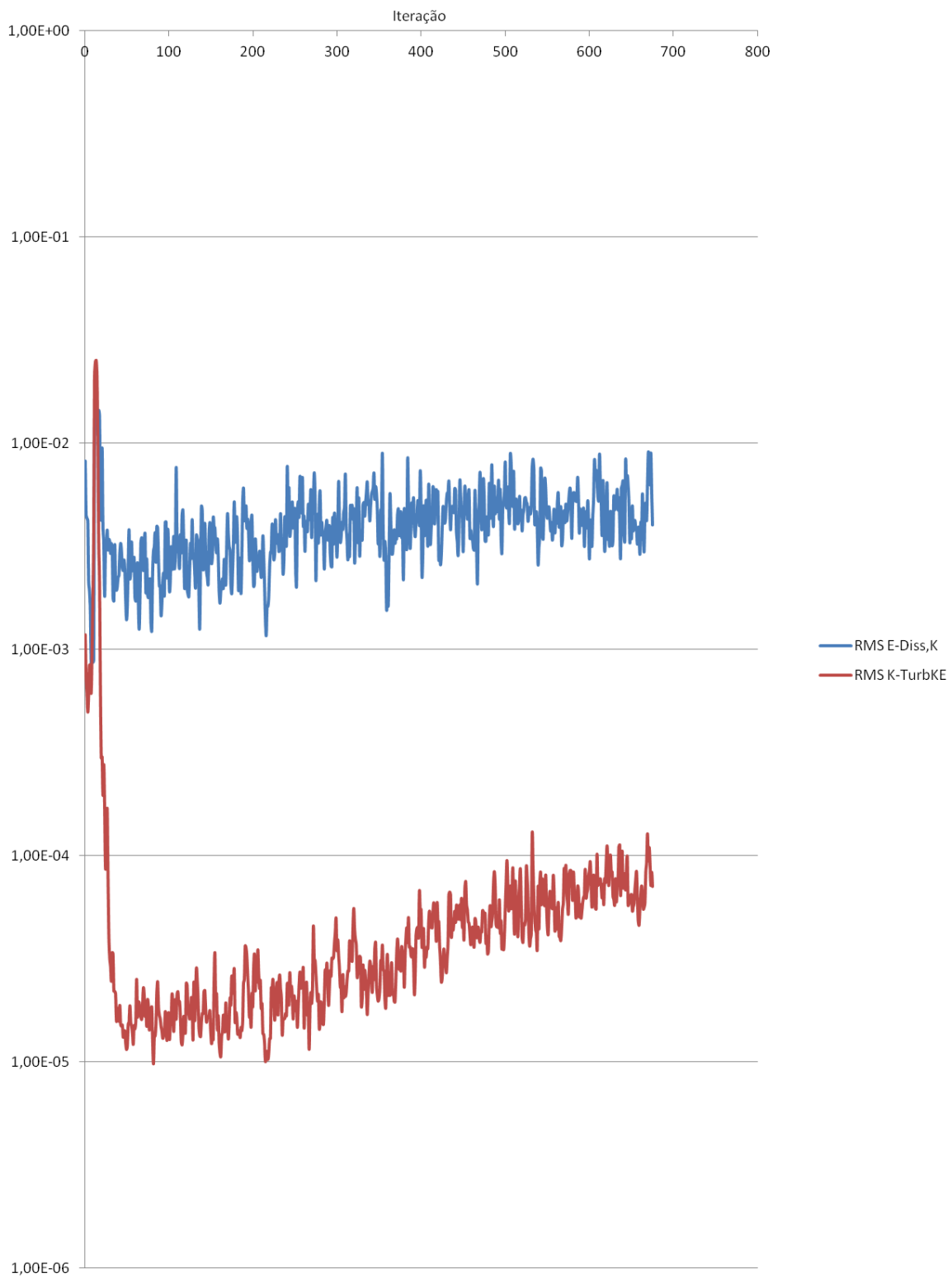


FIGURA 6.25 - RMS dos resíduos das equações de transporte de energia cinética turbulenta e de taxa específica de dissipação versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência BSL EARSM.

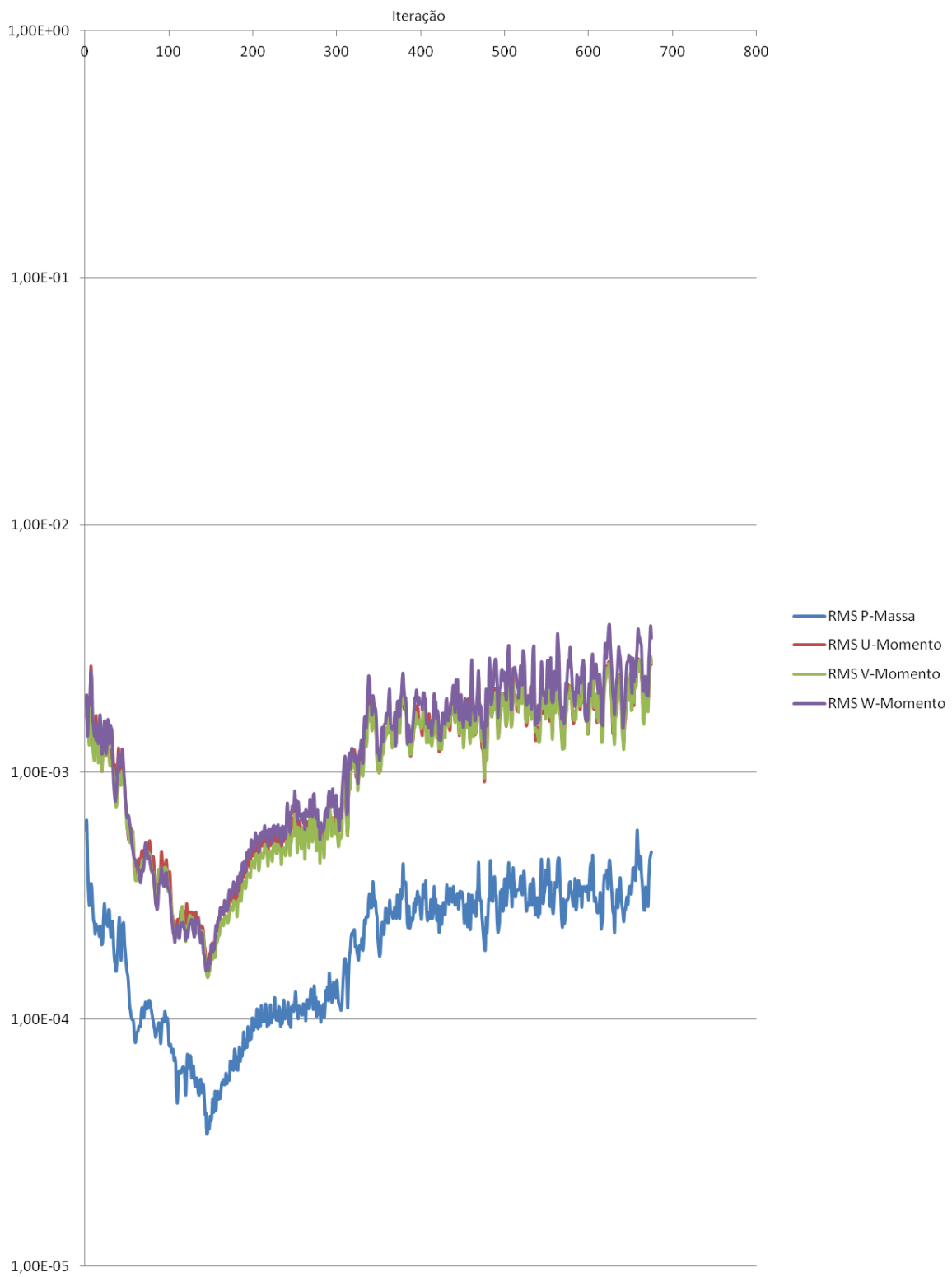


FIGURA 6.26 - RMS dos resíduos das equações de conservação de momento e massa versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência $k-\omega$.

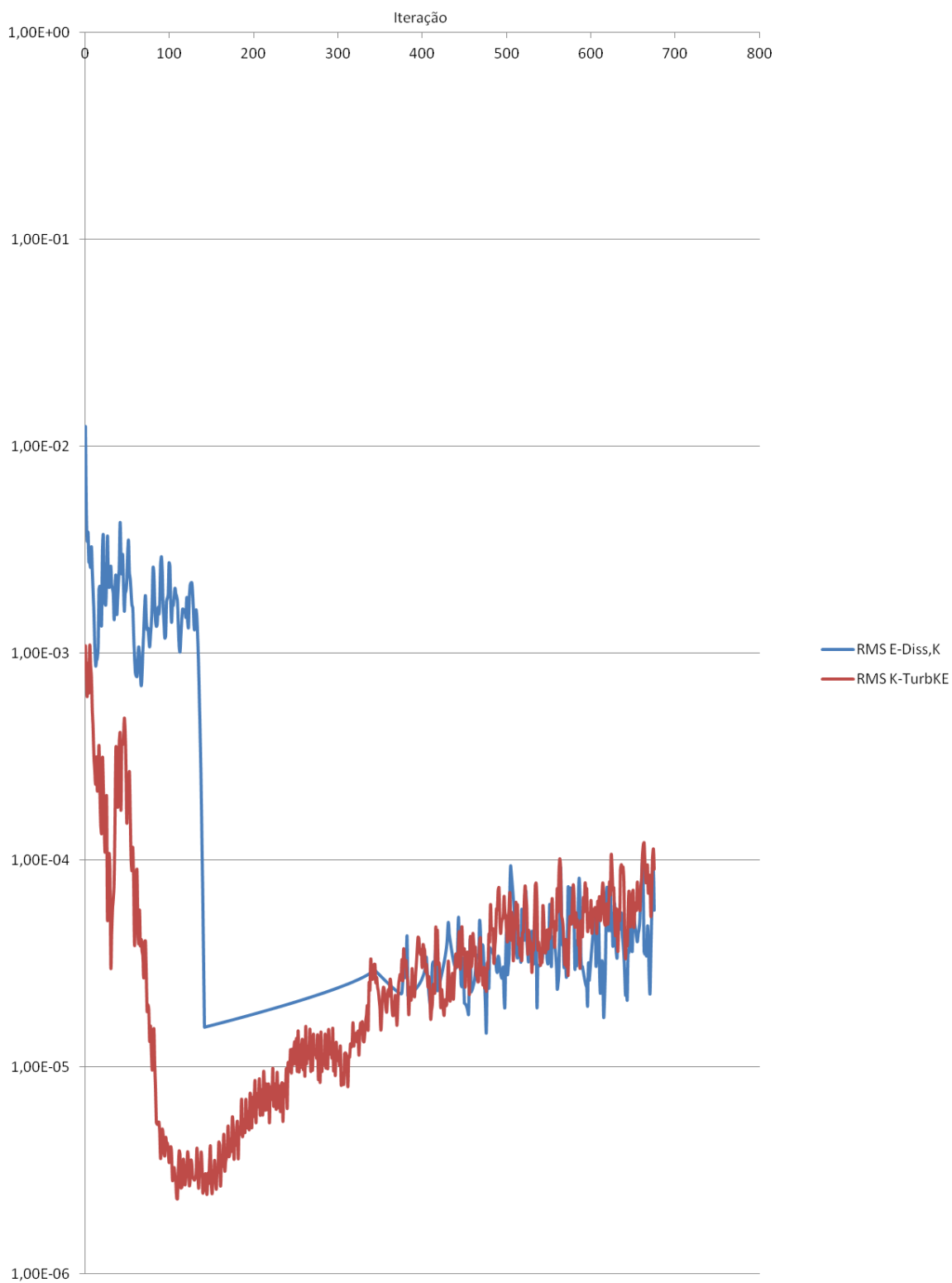


FIGURA 6.27 - RMS dos resíduos das equações de transporte de energia cinética turbulenta e de taxa específica de dissipação versus número de iterações utilizando-se o modelo de turbulência $k-\omega$.

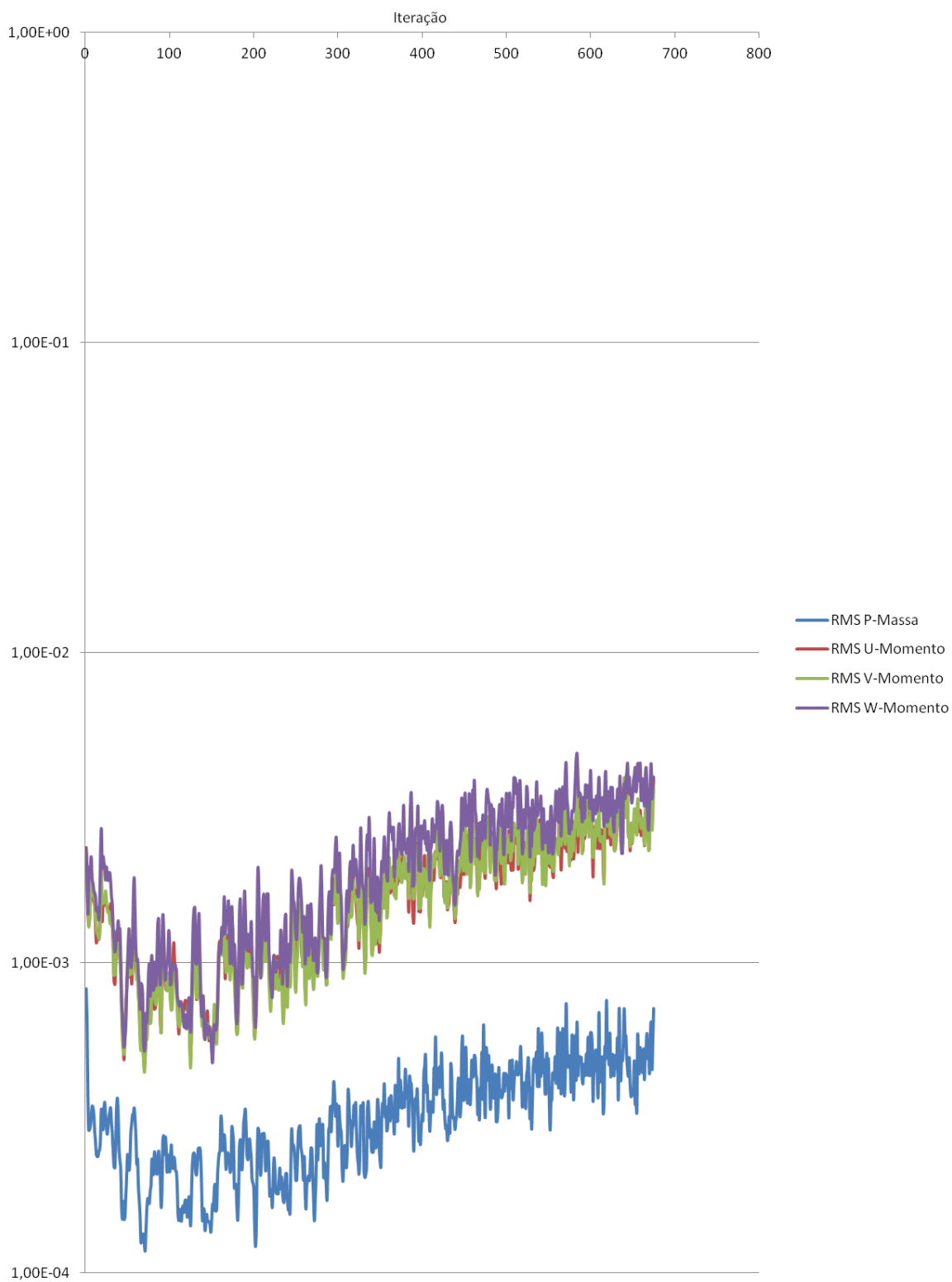


FIGURA 6.28 - RMS dos resíduos das equações de conservação de momento e massa versus número de iterações na ausência de modelos de turbulência (considerando-se escoamento laminar).

A influência do fenômeno de turbulência nas reações químicas foi avaliada desativando-se as equações que regem a hidrodinâmica das simulações. As curvas de frações mássicas ao longo do tempo obtidas nessa condição estão ilustradas na FIGURA 6.29. Observou-se queda expressiva na produção de biodiesel e estagnação das concentrações após um intervalo menor de tempo em comparação aos resultados ilustrados na FIGURA 6.21. As equações de ajuste referentes ao modelo cinético apresentaram comportamento anormal, como verificado pelo aumento contínuo da fração mássica de etanol. Dessa forma, foi possível comprovar que a hidrodinâmica tem influência considerável na cinética química descrita por modelos obtidos a partir de experimentos com agitação.

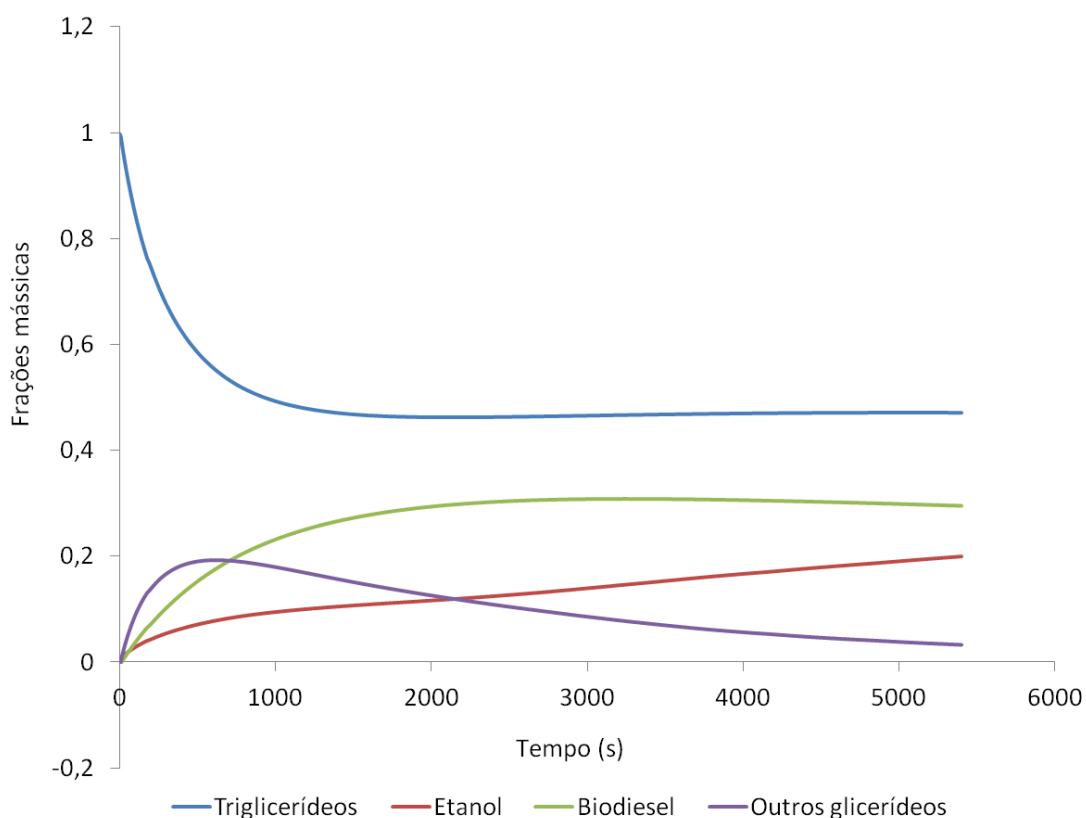


FIGURA 6.29 - Frações mássicas versus tempo decorrido (em segundos) obtidas por meio de simulação com a condição de hidrodinâmica desativada.

6.4.2 Efeito do posicionamento do impelidor

O tanque agitado em escala piloto foi primeiramente simulado considerando-se uma distância entre o impelidor e o fundo de 5 cm. Para essa condição, observou-se a formação de uma zona morta na região próxima à superfície líquida, ainda que a velocidade de rotação do impelidor fosse aumentada.

Para melhorar a eficiência da mistura, a distância entre o impelidor e o fundo foi, então, aumentada para 12 cm. O efeito do posicionamento do impelidor está ilustrado na FIGURA 6.30, em que são mostradas as linhas de corrente em um plano do escoamento no interior do tanque para as duas distâncias entre o impelidor e o fundo. A velocidade de rotação do impelidor em ambos os casos ilustrados foi de 1500 RPM.

Observou-se que aumentar a distância entre o impelidor e o fundo do tanque fez o fluido se dividir em duas recirculações principais, uma acima e outra abaixo do impelidor. Sabe-se que ocorre mistura entre esses tipos de recirculação (MIRANDA, 2008), mas a mistura no tanque como um todo é menos vigorosa nestas condições do que se ocorresse em um único estágio.

Apesar da divisão do escoamento em duas grandes recirculações, o aumento da distância entre o impelidor e o fundo do tanque foi vantajoso. Na FIGURA 6.31, são apresentados os contornos relativos à variação da fração mássica de etanol assim que cessa a injeção deste no interior do tanque. Observou-se um acúmulo maior de etanol próximo à superfície líquida no caso em que o impelidor foi posicionado mais próximo ao fundo do tanque.

Observou-se ainda a influência da presença das resistências elétricas no interior do tanque. Em todos os casos simulados, foram formadas recirculações menores no entorno das resistências. Concluiu-se, portanto, que a presença das resistências elétricas no interior do tanque, da forma como estão posicionadas, tornou a mistura menos eficiente.

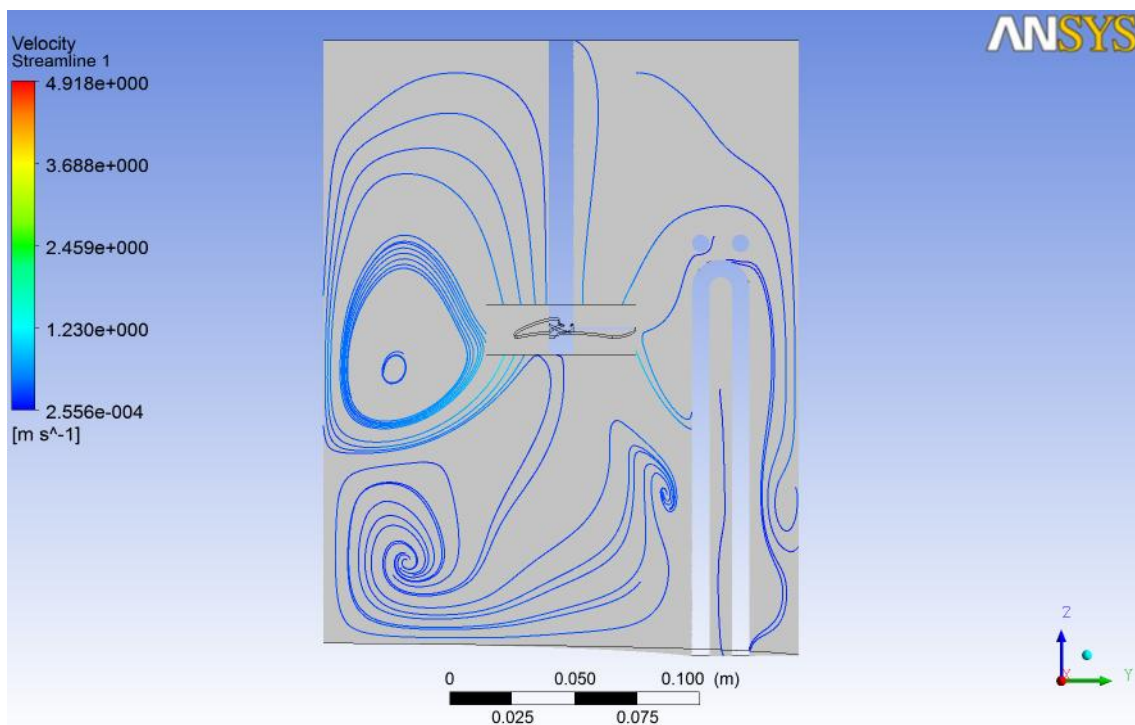
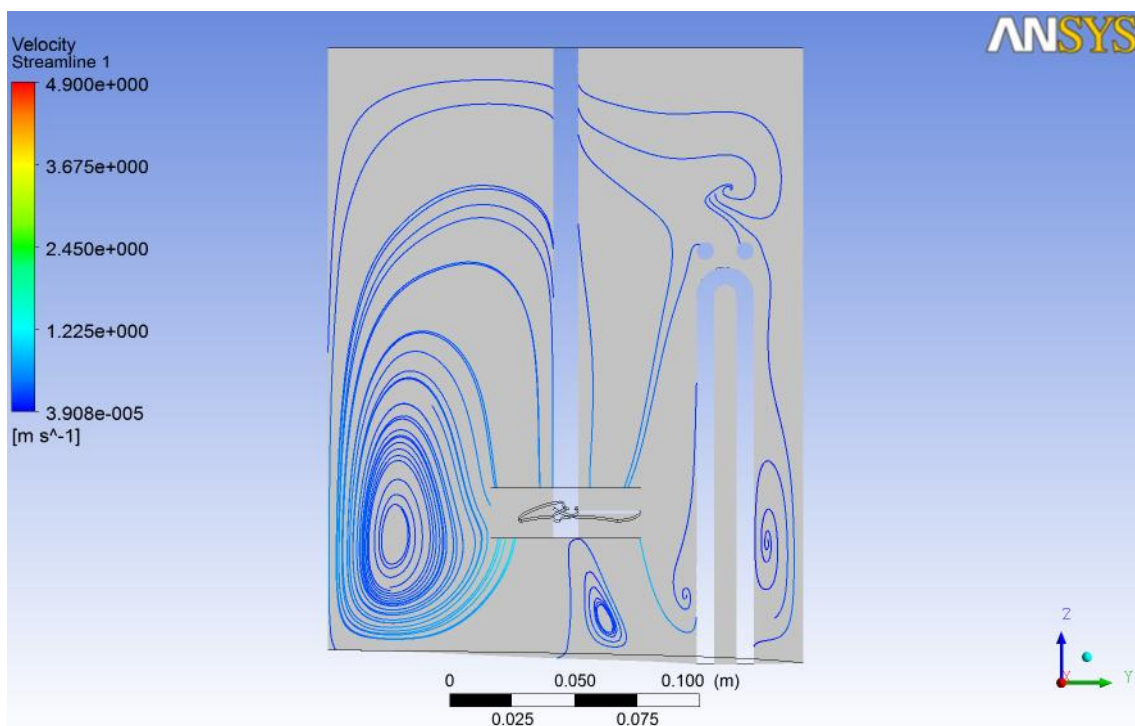


FIGURA 6.30 - Linhas de corrente para o escoamento desenvolvido com o impelidor posicionado a uma altura de 5 cm do fundo do tanque (acima) e a 12 cm do fundo do tanque (abaixo).

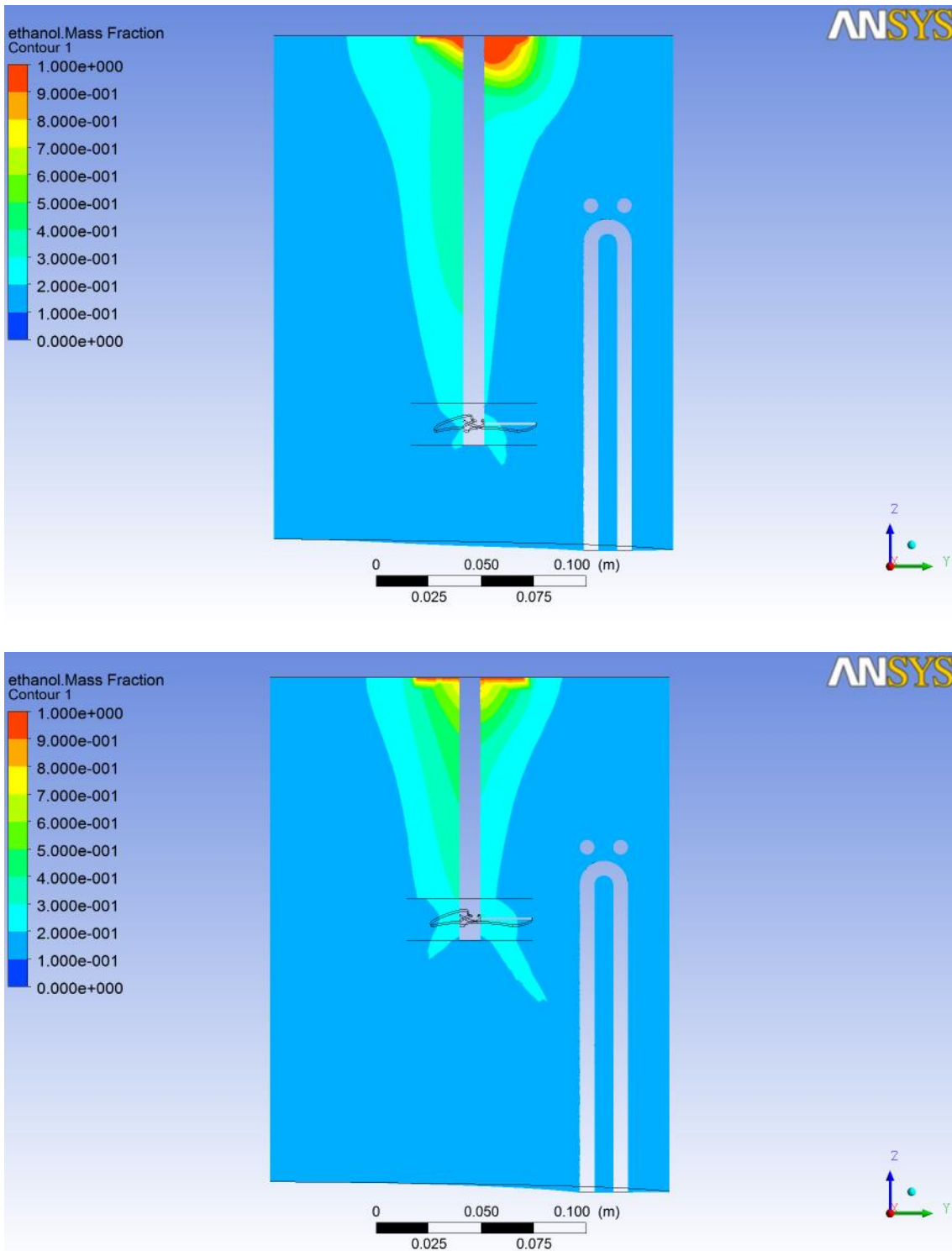


FIGURA 6.31 - Contornos de frações mássicas de etanol correspondentes ao instante do término da injeção (décimo segundo a partir do início da simulação transiente) para o escoamento com o impelidor posicionado a uma altura de 5 cm do fundo do tanque (acima) e a 12 cm do fundo do tanque (abaixo).

7 CONCLUSÕES

As curvas de concentração para reagentes e produtos foram obtidas de acordo com o esperado para a cinética de transesterificação. Contudo, aderência completa aos resultados de KOMERS et al. (2002) requereria simular um sistema multifásico com metanol em vez de um sistema aproximado por uma mistura homogênea. Simular a metanólise em um sistema multifásico requer a criação de um programa customizado para resolver o acoplamento, em um sistema hidrodinâmico, entre a transferência de massa entre fases e as reações químicas.

Resultados mais exatos para simulações com óleos vegetais diferentes dos utilizados por KOMERS et al. (2002) e AHIEKPOR e KUWORNOO (2010) poderiam ser alcançados empregando-se constantes de taxa de reação obtidas experimentalmente para cada óleo específico.

As simulações entre óleo de palmiste e etanol, que ocorrem em um sistema homogêneo e cujo modelo cinético foi obtido a partir de dados experimentais empregando o mesmo álcool, foram melhor representadas nas simulações CFD.

Modelos cinéticos obtidos a partir de experimentos com agitação se aplicam apenas a sistemas agitados. A turbulência tem forte influência na cinética de transesterificação.

A rotação do impelidor não apresentou influência observável no rendimento da transesterificação. A variação do posicionamento do impelidor em relação ao fundo do tanque, por outro lado, permitiu a minimização de zonas mortas e o aumento do rendimento.

ABSTRACT

Alcohol and triglycerides do not form a single phase mixture and thus there is a poor surface contact between them causing transesterification to proceed relatively slow. Introduction of stirring improves the surface contact and consequently the reaction rates and biodiesel yields. Thus, in industrial processes, transesterification is usually carried out in stirred tank reactors. Investigating how this type of reactor works is necessary for successful design, operation and optimization. Experimental methods for investigating flow-fields and chemical reactions are expensive and time demanding and cannot meet this challenge accurately. An alternate way is to model and simulate stirred tanks by computational fluid dynamics (CFD). Thus, in this work, CFD simulations of transesterification inside stirred tanks were performed, with source terms of generation and consumption of the mixture components being the reaction rates evaluated by solving a set of differential equations describing the transesterification process kinetics. The concentration-time profiles for the expected components were in accordance with the experimental data that originated the kinetic models, and the mass fraction patterns inside the tank showed efficient mixture. More accurate results would be achieved by using experimentally obtained reactions rates for each specific vegetable oil. Considerable influence of turbulence phenomena and impeller positioning on transesterification efficiency was verified. The impeller rotational speed, on the other hand, did not present significant influence on transesterification efficiency.

Keywords: *CFD, biodiesel, ethanol.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ADEYEMI, N. A.; MOHIUDDIN, A. K. M.; MOHD NOR, M. I. *CFD Modeling of Waste Cooking Oil Transesterification in a Stirred Tank Reactor*, World Applied Sciences Journal (Mathematical Applications in Engineering), Vol. 21 (2013) p. 151-158.
- 2 AHIEKPOR, J. C.; KUWORNOO, D. K. *Kinetics of palm kernel oil and ethanol transesterification*, International Journal of Energy and Environment Vol. 1 (2010), p. 1097-1108.
- 3 ANSYS. *Ansys CFX-Solver Theory Guide*, Release 13.0 (2010).
- 4 BAKKER, A. *The Colorful Fluid Mixing Gallery* (2008). Disponível em: <http://www.bakker.org/dartmouth06/engs199/07-flow.pdf>. Acesso em: 20 junho 2013.
- 5 BIKOU, E.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. *The Effect of Water on the Transesterification Kinetics of Cotton Seed Oil with Ethanol*, Chemical Engineering Technology, Vol. 22 (1999) p. 70-75.
- 6 BRASIL, A. N.; OLIVEIRA L. S.; FRANÇA, A. S. *Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalysis With Ultrasound Irradiation*, 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica (2011).
- 7 ESSS. *Interface entre domínios rotativos: modelos para a simulação de turbomáquinas*, Artigo Técnico (2009). Disponível em: http://www.esss.com.br/blog/wp-content/uploads/2009/06/ESSS_Artigo_Tecnico_19.pdf. Acesso em: 06 de abril de 2013.

- 8 FASINA, O. O.; COLLEY, Z. *Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35°C to 180°C*. International Journal of Food Properties, Vol. 11 (2008) p. 738-746.
- 9 FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. *Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils*, J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 10 (1984) p. 1638-1643.
- 10 HÖÖK., M.; SIVERTSSON, A.; ALEKLETT, K. *Validity of the Fossil Fuel Production Outlooks in the IPCC Emission Scenarios*, Natural Resources Research, Vol. 19 (2010), p. 63-81.
- 11 IEA. *Key world energy statistics*. (2013) Disponível em: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2013_FINAL_WEB.pdf. Acesso em: 30 de setembro de 2013.
- 12 JOAQUIM JUNIOR, C. F.; CEKINSKI, E.; NUNHEZ, J. R.; URENHA, L. C. *Agitação e Mistura na Indústria*, LTC, Rio de Janeiro (2007).
- 13 KOMERS, K.; SKOPAL, F.; STLOUKAL, R.; MACHEK, J. *Kinetics and mechanism of the KOH - catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production*, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 11 (2002), p. 728-737.
- 14 KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, Illinois (2005).
- 15 MENTER, F. R. *Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications*, AIAA-Journal., Vol. 32(8) (1994), p. 1598-1605.

- 16** MIRANDA, R. C. *Simulação de Tanque de Condicionamento de Reagentes por Mecânica dos Fluidos Computacional*, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2008).
- 17** PAUL, E. L.; ATIEMO-OBENG, V. A.; KRESTA, S. M. *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, John Wiley & Sons, New Jersey (2004).
- 18** POLSON, A. *Some Aspects of Diffusion in Solution and a Definition of a Colloidal Particle*, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 54 (1950), p. 649-652.
- 19** RIGOPOULOS, S; JONES, A. *A hybrid CFD-reaction engineering framework for multiphase reactor modelling: basic concept and application to bubble column reactors*, Chemical Engineering Science, Vol. 58 (2003), p. 3077-3089.
- 20** SILVA, N. L.; BATISTELLA, C. B. MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. *Biodiesel Production from Castor Oil: Optimization of Alkaline Ethanolysis*, Energy Fuels, Vol. 23 (2009), p. 5636-5642.
- 21** SILVA, N. L.; BATISTELLA, C. B. MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. *Investigation of Biofuels Properties*, Chemical Engineering Transactions, Vol. 25 (2011), p. 851-856.
- 22** SILVA, C.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; CASTILHOS, F.; CARDOZO FILHO, L.; OLIVEIRA, J. V. *Non-Catalytic Production of Ethyl Esters Using Supercritical Ethanol in Continuous Mode*, Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications (2012). Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/biodiesel-feedstocks-production-and-applications/non-catalytic-production-of-ethyl-esters-using-supercritical-ethanol-in-continuous-mode>. Acesso em: 05 de maio de 2013.
- 23** SLINN, M.; KENDALL, K. *Developing the reaction kinetics for a biodiesel reactor*, Bioresource Technology, Vol. 100 (2009), p. 2324-2327.

- 24** TANGVIROON, P.; SVANG-ARIYASKUL, A. *Life Cycle Assessment Comparison between Methanol and Ethanol Feedstock for the Biodiesel from Soybean Oil*. International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering, Vol. 8 (2014), p. 352-359.