

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Leoni Nogueira Brondani

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA COM  
ALTO TEOR DE ACIDEZ: MODELAGEM CINÉTICA E  
TERMODINÂMICA, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO**

Santa Maria, RS  
2022

Leoni Nogueira Brondani

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA COM ALTO TEOR DE ACIDEZ: MODELAGEM CINÉTICA E TERMODINÂMICA, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO**

Tese apresentada ao curso de Pós graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda de Castilhos  
Co-Orientador: Dr. Luiz Jardel Visioli

**Santa Maria, RS  
2022**

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Brondani, Leoni

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA COM ALTO TEOR DE ACIDEZ: MODELAGEM CINÉTICA E TERMODINÂMICA, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO / Leoni Brondani.- 2022.

142 p.; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos

Coorientador: Luiz Jardel Visioli

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2022

1. Biodiesel 2. Modelagem Matemática 3. Simulação 4. Otimização I. de Castilhos, Fernanda II. Jardel Visioli, Luiz III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, LEONI BRONDANI, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Leoni Nogueira Brondani

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA COM ALTO TEOR DE ACIDEZ: MODELAGEM CINÉTICA E TERMODINÂMICA, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO**

Tese apresentada ao curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**.

**Aprovado em 25 de agosto de 2022**

---

**Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)**  
(Presidente, Orientadora)

---

**Adriano Cancelier, Dr. (UFSM)**

---

**Christian Luiz Da Silveira, Dr. (UFSM)**  
(Participação por videoconferência)

---

**Karen Valverde Pontes, Dra. (UFBA)**  
(Participação por videoconferência)

---

**Nauro da Silveira Junior, Dr. (FURG)**  
(Participação por videoconferência)

**Santa Maria, RS**  
**2022**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, minha família, amigos, orientadores, professores, técnicos e colegas que, de uma maneira ou outra, fizeram parte deste projeto.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Maria por oferecer uma formação de qualidade e excelência.

À CAPES pelo apoio recebido para a realização deste trabalho.

## RESUMO

### PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA COM ALTO TEOR DE ACIDEZ: MODELAGEM CINÉTICA E TERMODINÂMICA, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO

Autor: Leoni Nogueira Brondani  
Orientadora: Fernanda de Castilhos  
Co-Orientador: Luiz Jardel Visioli

Este trabalho propõe investigar a produção de ésteres metílicos através da reação de transesterificação de ácido oleico com acetato de metila catalisada por fosfato de nióbio. Para o sistema reacional batelada autógeno, sob altas temperaturas e pressões autógenas, foi proposto um modelo matemático considerando simultaneamente as influências da volatilização dos compostos, da cinética de reação, do equilíbrio de fases e do equilíbrio químico. Diferentes abordagens de modelagem cinética e termodinâmica foram aplicadas, testadas e tiveram seus parâmetros estimados. Os dados experimentais nas condições de coexistência de fases líquido-vapor foram obtidos variando a temperatura, razão molar e volume de reação inicial. As hipóteses adotadas pelo modelo foram estatisticamente avaliadas, sendo a principal hipótese acerca da influência da volatilização muito relevante para garantir o ajuste do modelo, cujo uso se mostrou necessário principalmente em condições experimentais com diferentes razões iniciais de volume de reação/headspace. O modelo pseudo-homogêneo reversível de primeira ordem concomitantemente com o modelo termodinâmico do tipo “ $\phi$ - $\phi$ ” utilizando a equação de estado de Peng-Robinson e regra de mistura a dois parâmetros de van der Waals foi capaz de representar bem os dados experimentais. Após, objetivando sobrepor a forte limitação do equilíbrio químico ao sistema, um processo sequencial de duas etapas (reação e separação) foi proposto, estudado e teve suas condições operacionais otimizadas. O procedimento de otimização foi realizado utilizando o modelo matemático proposto e objetivando a maior produtividade do processo de intensificação, de forma que ao final se obtivesse o teor mínimo padrão do biodiesel de 96,5% m/m de ésteres metílicos de ácidos graxos. Ao final, os valores ótimos de produtividade e suas condições operacionais ótimas foram apresentadas e tiveram dados experimentais que as validassem. Desta maneira, o processo de intensificação proposto se mostrou como alternativa viável e eficaz para a produção de biodiesel com a especificação mínima de ésteres a partir da transesterificação heterogênea de ácido oleico e acetato de metila.

**Palavras-chave:** Estimção de parâmetros. Acetato de Metila. Ácido Graxo. Fosfato de Nióbio  
Intensificação de processo.

## ABSTRACT

### BIODIESEL PRODUCTION FROM HIGH ACIDITY FEEDSTOCKS: KINETIC AND THERMODYNAMIC MODELING, SIMULATION AND OPTIMIZATION

Author: Leoni Nogueira Brondani  
Advisor: Fernanda de Castilhos  
Co-Advisor: Luiz Jardel Visioli

This work proposes to investigate the methyl esters production through the transesterification reaction of oleic acid with methyl acetate catalyzed by niobium phosphate. For the autogenous batch reaction system, at high temperatures and pressures, a mathematical model was proposed considering simultaneously the influences of the compounds volatilization, reaction kinetics, phase equilibrium and chemical equilibrium. Different kinetic and thermodynamic modeling approaches were applied, tested and had their parameters estimated. Experimental data under conditions of coexistence of vapor-liquid phases were obtained by varying the temperature, molar ratio and initial reaction volume. The hypotheses adopted by the model were statistically evaluated, moreover, the main hypothesis about the influence of volatilization being very relevant to guarantee the adjustment of the model, whose use proved to be necessary mainly in experimental conditions with different initial ratios of reaction volume/headspace. The first order reversible pseudo-homogeneous model concomitantly with the thermodynamic model of the “ $\varphi$ - $\varphi$ ” type using the Peng-Robinson equation of state and the van der Waals mixing rule with two binary interaction parameters was able to represent the experimental data. Afterwards, to overcome the chemical equilibrium limitation to the system, a two-step sequential process (reaction and separation) was proposed, studied and had its operational conditions optimized. The optimization procedure was carried out using the proposed mathematical model and aiming at the highest productivity of the intensification process, so that, at the end, it was obtained the requirement of a biodiesel standard content of free fatty methyl esters (96.5% m/m). In the end, the optimal productivity values and their optimal operating conditions were presented and had experimental data to validate them. In this way, the proposed intensification process proved to be a viable and effective alternative for the production of biodiesel with the minimum specification of esters from the heterogeneous transesterification of oleic acid and methyl acetate

**Keywords:** Parameter estimation. Methyl acetate. Free fatty acid. Niobium phosphate. Process intensification.

## LISTA DE FIGURAS

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 - Etapas reversíveis da reação de transesterificação a partir de um triglicerídeo.....	26
Figura 2 - Reação de saponificação entre um FFA e catalisador básico .....	27
Figura 3 - Reação de hidrólise entre um éster e água.....	27
Figura 4 - Participação da matéria-prima na produção global de biodiesel .....	29
Figura 5 - Produção mundial anual de glicerina e seu preço de mercado .....	31
Figura 6 - Etapas da reação de interesterificação de triglicerídeos com acetato de metila .....	34
Figura 7 - Interesterificação como um conjunto de reações de transesterificação .....	35
Figura 8 - Reação de esterificação de ácido graxo com metanol .....	36
Figura 9 - Reação de transesterificação de ácido graxo com acetato de metila. ....	37
Figura 10 - Sobreposição de intervalos operacionais para reação, separação e destilação reativa. .....	47

### ARTIGO 1

Figure 1. The algorithm used for the proposed model resolution. ....	58
Figure 2. Experimental compounds mass fraction of transesterification reaction versus time at 7:1 molar ratio (MeA:FFA), 225 °C, 2 wt% catalyst concentration and initial volume of 100 (▲), 250 (■) and 400 mL (●). (a) FFA; (b) MeA; (c) FAME; (d) AAc. ....	70
Figure 3. Experimental (point) and predicted (lines) mass fractions of components “i” (FFA (◆,—), MeA (■,—), FAME (●,—) and AAc (▲,—)) versus time at 7:1 molar ratio (MeA:FFA), 225 °C, 2 wt% catalyst concentration and initial volume of (a) 400 mL; (b) 250 mL; (c) 100 mL. The Model 1 was used at left-hand column (#1) and the Model 6 was used at right-hand column (#2).....	72
Figure 4. Experimental (point) and predicted (lines) mass fractions of components “i” (FFA (◆,—), MeA (■,—), FAME (●,—) and AAc (▲,—)) versus reaction time with 2 wt% catalyst concentration, initial volume of 400 mL and at different temperatures and MeA:FFA molar ratios. The Exp. 5 (b1) was the model validation plot. ....	76
Figure 5. Experimental (point) and predicted (lines) pressure (○,—), and temperature (■) profile versus reaction time with 2 wt% catalyst concentration, at different temperatures,	



MeA:FFA molar ratios and initial volume. Temperature data were linked for better visualization. The Exp. 5 (b1) was the model validation plot. ....	78
Figure 6. Predicted molar fractions in both phases versus reaction time with 2 wt% catalyst concentration, at different temperatures, MeA:FFA molar ratios and initial volumes. Components “i”: <i>FFA Liq</i> (—), <i>MeA Vap</i> (— —), <i>FAME Liq</i> (—) and <i>AAc Liq</i> (—).	80
Figure 7. Predicted moles in both phases versus reaction time with 2 wt% catalyst concentration, at 7:1 molar ratio (MeA:FFA), 225 °C, 2 wt% catalyst concentration and initial volume of (a) 400 mL; (b) 250 mL; (c) 100 mL. Liquid phase at left-hand column and vapor phase at right-hand column. Components “i”: <i>FFA</i> , <i>MeA</i> , <i>FAME</i> and <i>AAc</i> .	82

## ARTIGO 2

Figure 1. Proposed process intensification for biodiesel production from the applied transesterification system. ....	102
Figure 2. Simulated values of equilibrium conversion, $X_{Eq}$ , for different conditions (a) of $m_0/V_N$ and $MR$ at 240 °C; (b) of $T$ and $MR$ at constant $VR = 0.6$ .	108
Figure 3. Simulated values of equilibrium conversion, $X_{Eq}$ , using different numbers of two-steps cycles (a) at different $T$ , 7:1 $MR$ and 0.6 $VR$ ; (b) at different $MR$ , 240 °C and 0.6 $VR$ . The hatched regions represent $X_{Eq} \geq 0.965$ .	109
Figure 4. Calculated values of maximum FFA mass fed ( $m_0/V_N$ ) considering the reactor physical limitations (the reaction liquid phase fills up to 0.90 $V_N$ ) at different $T$ and $MR$ conditions.	110
Figure 5. Simulated values of $ncycleMIN$ for the points of $T$ and $MR$ mesh, at its maximum $m_0/V_N$ value.	112
Figure 6. Calculated values of the maximum reactor productivity, $RP$ , for the points of $T$ and $MR$ mesh and several values of two-steps cycles: (a) $ncycle = 4$ ; (b) $ncycle = 5$ ; (c) $ncycle = 6$ and (d) $ncycle = 7$ .	113
Figure 7. Optimized values of the total reaction residence time, $Rttotal$ , for the points of $T$ and $MR$ mesh and several values of two-steps cycles: (a) $ncycle = 4$ ; (b) $ncycle = 5$ ; (c) $ncycle = 6$ and (d) $ncycle = 7$ .	114
Figure 8. Calculated values of the optimal reactor productivity, $RP$ , at its optimal operation conditions for different dead times values between reaction operations.	117

## LISTA DE TABELAS

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 - Especificações do Biodiesel (B100).....	23
Tabela 2 - Diferenças físico-químicas do biodiesel puro do petrodiesel.....	24
Tabela 3 - Comparação entre reações de transesterificação utilizando diferentes tipos de catalisadores.....	32

### ARTIGO 1

Table 1. Experimental conditions.....	55
Table 2. Estimated Parameters and Models Comparison.....	67
Table 3. RMSE, RMSE <sub>X</sub> and RMSE <sub>P</sub> values for the complete Model 1 and with its antagonistic hypotheses.....	74
Table S1. Critical properties and acentric factors.....	92
Table S2. Values of $gi^\circ$ and $hi^\circ$ (Joback's group-contribution method <sup>5*</sup> ) and $Cp, i$ constants at liquid phase.....	94
Table S3. Correlation coefficient between estimated parameters for Model 1.....	94
Table S4. Correlation coefficient between estimated parameters for Model 2.....	95
Table S5. Correlation coefficient between estimated parameters for Model 3.....	95
Table S6. Correlation coefficient between estimated parameters for Model 4.....	96
Table S7. Correlation coefficient between estimated parameters for Model 5.....	97
Table S8. Correlation coefficient between estimated parameters for Model 6.....	97
Table S9. Correlation coefficient between estimated parameters for Model 6.1.....	98

### ARTIGO 2

Table 1. The optimal calculated values of $RP$ from the proposed process intensification and its optimal operations conditions for different number of two-steps applied at the process.....	116
Table 2. The experimental and calculated data of FAME mass fraction at end of each cycle for $m_0/V_N^* = 176.53$ gFFA/L <sub>Nom</sub> , $MR^* = 8.43$ , $T^* = 240$ °C and $Rttotal^* = 9.45$ h.....	118

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 OBJETIVOS.....	16
<b>1.1.1 Objetivo Geral</b> .....	16
<b>1.1.2 Objetivos específicos</b> .....	16
1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA .....	16
1.3 ESTRUTURA DA TESE .....	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
2.1 O BIODIESEL.....	19
<b>2.1.1 Os processos de produção</b> .....	20
<b>2.1.2 Especificações e características</b> .....	22
2.2 A ROTA CLÁSSICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	25
<b>2.2.1 O alto custo da matéria-prima</b> .....	28
<b>2.2.2 O problema da coprodução de glicerol</b> .....	30
<b>2.2.3 O problema do uso de catálise homogênea</b> .....	31
2.3 UMA ROTA ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	33
<b>2.3.1 A reação de interesterificação</b> .....	33
<b>2.3.2 A importância da transesterificação de ácidos graxos livres como reação simultânea</b> .....	36
2.4 MODELAGEM CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA REAÇÃO .....	39
<b>2.4.1 Modelo cinético</b> .....	40
<b>2.4.2 Modelo termodinâmico</b> .....	41
2.5 INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	44
2.6 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS.....	49
<b>3 RESULTADOS</b> .....	51
3.1 KINETIC AND NON-IDEAL VLE MODELING FOR TRANSESTERIFICATION REACTIONS FROM FFA AND METHYL ACETATE AT HIGH TEMPERATURE AND PRESSURE CONSIDERING VOLATILIZATION EFFECTS/INFLUENCE.....	51
<b>3.1.1 Supporting Information</b> .....	91
3.2 TWO-STEP PROCESS IN THE INTENSIFICATION OF TRANSESTERIFICATION REACTIONS FROM FFA AND METHYL ACETATE: ANALYSIS, SIMULATION AND OPTIMIZATION .....	99
<b>4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	125

<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	132
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	134

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento contínuo da população mundial, a rápida industrialização e urbanização e o rápido crescimento econômico exigem o aumento contínuo do consumo de combustíveis fósseis para atender à crescente demanda de energia (SINGH *et al.*, 2020). No entanto, o crescimento da demanda energética leva à consequente depleção destas reservas de combustíveis fósseis, tais como o petróleo e o carvão (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016). Neste cenário energético, onde o esgotamento de fontes fósseis se torna uma realidade provável, a busca pelo desenvolvimento de recursos energéticos a partir de fontes renováveis têm sido um dos principais esforços tecnológicos.

Nesse contexto, entre os notáveis esforços científicos na área, destacam-se as tentativas de propor, modificar e otimizar rotas de produção de combustível líquido, a principal fonte de energia primária utilizada pelo setor de transportes. Este setor é o terceiro maior setor do planeta em consumo energético, ficando atrás apenas dos setores de indústria e de construção (OGUNKUNLE; AHMED, 2019). Neste importante setor energético, como alternativa aos combustíveis fósseis se destacam os biocombustíveis, os quais vem sendo considerados como uma promissora solução ao setor de transportes (WEC, 2016). Os biocombustíveis, por definição, são obtidos a partir de fontes renováveis, e, portanto, seus usos apresentam problemas ambientais muito menores em comparação ao uso de combustíveis fósseis (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011). Além do mais, as rotas para a produção de biocombustíveis, num âmbito geral, se destacam por apresentarem uma boa viabilidade econômica para o processo e, principalmente, por apresentarem distintas possibilidades de matérias-primas (ANTAR *et al.*, 2021). Entre as diferentes opções de biocombustíveis líquidos, o biodiesel se destaca devido a questões econômicas, ambientais e de disponibilidade de matéria-prima. Ademais, o biodiesel detém um destaque a mais, este apresenta propriedades similares ao diesel de petróleo. Com isso, o biodiesel pode ser utilizado diretamente, ou em blendas com o petro-diesel, em motores ciclo-diesel sem a necessidade de grandes modificações mecânicas (DHAR, A.; KEVIN, R.; AGARWAL, 2012).

O biodiesel é constituído por uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa. Estes são obtidos através da conversão de matérias-primas contendo diferentes teores de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ácido graxos livres. Estas matérias primas podem ser óleos vegetais comestíveis e não comestíveis, óleos de algas, gorduras animais, óleos microbianos e óleos residuais (KAUR; ALI, 2015). No entanto, para a produção de biodiesel, a rota industrial predominante utilizada é através da reação de

transesterificação alcalina e homogênea entre uma fonte rica em triglicerídeos na presença de excesso de um álcool de cadeia curta (SINGH *et al.*, 2020). Destaca-se como fonte de triglicerídeos os óleos de alta produção industrial provenientes das culturas do milho e da soja (ARANSIOLA *et al.*, 2014); e como álcool em excesso o metanol, o qual apresenta alta reatividade, baixo custo e alta disponibilidade (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008). Porém, frente aos processos de obtenção de combustíveis fósseis, a rota tradicional de transesterificação entre um óleo refinado e metanol apresenta baixa atratividade econômica e consequente perda de competitividade. Tal desvantagem competitiva se deve à alguns fatores: 1) o alto preço de obtenção da matéria-prima oleosa refinada (sem a presença de ácidos graxos livres), responsável por cerca de 75% do custo de produção do biodiesel (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016); 2) a inerente e excessiva coprodução de glicerina, a qual, pelo seu preço irrisório de mercado e necessidade de processos de purificação, dificulta ainda mais o balanço financeiro (LEONETI; LEONETI-ARAGÃO; DE OLIVEIRA, 2012); e 3) ao expressivo custo com operações unitárias para a separação de biodiesel-glicerol e de lavagem/separação do catalisador homogêneo (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009).

Sob a perspectiva da necessidade do uso de matéria-prima oleosa refinada para a tradicional rota de transesterificação, devido à catálise alcalina, a presença de ácidos graxos livres promove reações indesejáveis para a formação de sabão e água (KETZER; DE CASTILHOS, 2021). A presença de sabão no meio gera ações emulsificantes, as quais trazem complicações técnicas ao processo. De forma semelhante, a presença de água é indesejável pois ocasiona a reação paralela de hidrólise dos triglicerídeos, a qual produz ácidos graxos livres e consequentemente diminui o rendimento global de produção de biodiesel (KLIGERMAN; BOUWER, 2015).

Em contrapartida, através de outras rotas reacionais não alcalinas, concomitantemente à conversão de tri-di-monoglicerídeos à biodiesel, os ácidos graxos presentes no óleo bruto de matérias-primas ácidas não refinadas também podem ser convertidos em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) (KONWAR *et al.*, 2016). Assim, com esta possibilidade de transformação de ácidos graxos livres à ésteres, remove-se a exigência de processos de refino ao óleo bruto e oportuniza uma maior produtividade à biodiesel por massa de matéria-prima (BRONDANI; RIBEIRO; CASTILHOS, 2020).

Objetivando a produção de biodiesel sem a cogeração de glicerol, inúmeros trabalhos têm proposto a substituição do metanol por acetato de metila como receptor acila. Denominada de interesterificação, a reação entre o triglicerídeo e o acetato de metila resulta na produção de ésteres metílicos de ácido graxos e na coprodução de triacetina. Este coproduto, ao invés do

glicerol, possui maior valor agregado, pois desempenha papel aditivo na mistura combustível do biodiesel (CASAS *et al.*, 2010). Assim, devido tal propriedade da triacetina, elimina-se a necessidade de operações unitárias de separação e purificação do coproduto (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011b). Além do mais, o acetato de metila também pode reagir com o ácido graxo livre para a produção de metil éster (biodiesel) e a coprodução de ácido acético (SAKA; ISAYAMA, 2009). Tal reação é denominada como transesterificação do ácido. Assim, a utilização de acetato de metila também se torna uma opção viável para a produção concomitante de biodiesel a partir de matérias-primas ácidas (RIBEIRO, J. S. *et al.*, 2018). Ademais, acerca do expressivo custo com operações unitárias de separação/purificação, além da utilização de acetato de metila como receptor acila para a coprodução de triacetina, o uso de catálise heterogênea para a produção de biodiesel também se torna uma opção para redução de custo com processos de separação (SIMÕES *et al.*, 2020).

Neste contexto, o sistema reacional via catálise ácida heterogênea entre acetato de metila e matérias-primas de baixo custo, e conseqüente alto teor ácido, se torna uma alternativa promissora. Esta rota alternativa objetiva solucionar as principais desvantagens competitivas anteriormente citadas do tradicional processo de produção de biodiesel. No entanto, novos desafios são impostos a esta rota, principalmente para a reação de transesterificação entre acetato de metila e ácidos graxos livres. Isto porque, estes geralmente estão presentes majoritariamente na composição de matérias-primas não refinadas e/ou alternativas. Para este sistema reacional, alguns poucos trabalhos estão disponíveis na literatura (ALVES *et al.*, 2019; KETZER; DE CASTILHOS, 2021). Porém, ainda há a necessidade de se apresentar estudos mais detalhados sobre os fenômenos que influenciam a conversão desta rota, como a volatilização de alguns compostos e a grande dependência do equilíbrio químico; e principalmente apresentar e otimizar o processo de forma que atenda a principal exigência de produção de biodiesel, uma composição mássica mínima de ésteres no produto final de 96,5% (norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normatização, norma americana ASTM D6751 e normal brasileira n° 45/2014 da ANP). Sendo assim, constitui-se uma importante área de pesquisa a ser desenvolvida.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Investigar a produção de ésteres metílicos através da reação de transesterificação de ácido oleico com acetato de metila catalisada por fosfato de nióbio (catalisador sólido).

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Determinar a cinética da reação a partir de experimentos conduzidos em batelada em diferentes condições operacionais e pressão autógena;
- Avaliar os efeitos da volatilização dos componentes sobre a cinética reacional, sobre o equilíbrio químico e sobre o equilíbrio de fases (líquido-vapor);
- Investigar diferentes abordagens de modelos cinéticos e termodinâmicos para a reação;
- Propor e validar um modelo matemático considerando a influência da volatilização dos componentes sobre os fenômenos cinéticos e termodinâmicos;
- Avaliar, através de simulações do modelo proposto, a influência do equilíbrio químico sobre o sistema reacional;
- Propor uma sequência operacional entre reator e operações unitárias a qual objetiva obter o teor mínimo padrão de ésteres metílicos de ácido graxos para o biodiesel (96,5% m/m);
- Otimizar as condições operacionais do processo proposto a fim de maximizar a produtividade de ésteres metílicos de ácido graxos e validar estas condições ótimas experimentalmente.

## 1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

Este trabalho propõe o estudo de uma rota alternativa e promissora de produção de biodiesel via catálise heterogênea a partir de ácidos graxos utilizando acetato de metila como receptor acila. Diversos catalisadores e rotas de produção para a reação de interesterificação de triglicerídeos com acetato de metila já foram relatadas na literatura (BRONDANI *et al.*, 2019; BRONDANI; RIBEIRO; CASTILHOS, 2020; NUNES; CASTILHOS, 2020; RIBEIRO, J. S. *et al.*, 2018; SIMÕES *et al.*, 2020; VISIOLI *et al.*, 2016). Por outro lado, a reação de ácidos graxos com o acetato de metila ainda tem sido pouco explorada. Alves e colaboradores (2019)



e Ketzer e colaboradores (2021) propuseram estudos cinéticos e de modelagem matemática da reação de transesterificação em batelada a partir de ácido oleico e acetato de metila utilizando catalisadores heterogêneos. Nestes estudos foram investigadas a influência de algumas condições operacionais: a temperatura (num intervalo abaixo do ponto crítico de mistura), o excesso molar do reagente em excesso, a concentração e o tipo de catalisador. No entanto, mesmo com os resultados apresentados nestes trabalhos, algumas lacunas de conhecimentos ainda precisam ser elucidadas. Entre tais lacunas, cita-se a alta influência de fenômenos como o equilíbrio químico sobre as baixas conversões obtidas, as quais são insuficientes para atingir o teor mínimo padrão do biodiesel de 96,5% m/m de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Primeiramente, estudos relacionados à modelagem cinética e termodinâmica da esterificação de ácidos graxos com acetato de metila serão propostos. Como sistema de estudo, será proposto o sistema reacional de transesterificação do ácido oleico, presente em maior quantidade na maioria das matérias-primas, com acetato de metila catalisado por fosfato de nióbio. Os experimentos serão realizados em regime batelada com pressão autógena. Diferentemente dos trabalhos disponíveis na literatura (ALVES *et al.*, 2019; KETZER; DE CASTILHOS, 2021), a modelagem matemática que será apresentada neste trabalho considerará simultaneamente a influência da volatilização dos compostos, da cinética, do equilíbrio de fases (líquido-vapor) e do equilíbrio químico. Os parâmetros termodinâmicos e cinéticos serão estimados pra diferentes hipóteses. Após, a avaliação de tais hipóteses e seus parâmetros estimados resultantes serão selecionados com base em critérios estatísticos.

Para o sistema de transesterificação estudado, uma vez que o melhor modelo matemático seja validado, simulações do processo serão utilizadas como base de um estudo acerca das baixas conversões à ésteres metílicos de ácido graxos. Serão avaliadas as influências cinéticas, termodinâmicas, do equilíbrio químico e da volatilização dos compostos. Após, objetivando a obtenção do teor mínimo padrão do biodiesel de 96,5% m/m de ésteres metílicos de ácidos graxos, estratégias operacionais de sequenciamento de processos serão propostas e estudadas. Por fim, tal estudo a respeito da transesterificação de ácido graxo com acetato de metila é fundamental para viabilizar a produção de biodiesel utilizando matérias-primas ácidas não refinadas, onde triglicerídeos e ácidos graxos são convertidos simultaneamente.

### 1.3 ESTRUTURA DA TESE

Este documento está organizado no formato de artigos científicos integrados. Primeiramente, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre biodiesel, sobre as principais

formas de produção e seus pontos positivos e negativos, modelagem cinética e termodinâmica e sobre processos de intensificação na produção de biodiesel. Na sequência, são apresentados os artigos que compõem a tese. O capítulo de discussão dos resultados retoma e relaciona as principais informações apresentadas nos artigos com o objetivo de proporcionar uma abordagem ampla da pesquisa. Por fim, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e as referências bibliográficas utilizadas.

O primeiro artigo propõe uma modelagem matemática considerando a influência da volatilização dos componentes sobre os fenômenos cinéticos e termodinâmicos na transesterificação do ácido oleico com acetato de metila catalisada por fosfato de níobio. O artigo intitulado “*Kinetic and non-ideal VLE modeling for transesterification reactions from FFA and methyl acetate at high temperature and pressure considering volatilization effects/influence*” foi publicado pela revista *Industrial & Engineering Chemistry Research* sob DOI: 10.1021/acs.iecr.1c02395.

O segundo artigo apresenta a avaliação e a otimização de um processo de produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do ácido oleico e acetato de metila. O artigo intitulado “*Two-step process in the intensification of transesterification reactions from FFA and methyl acetate: design, simulation and optimization*” foi submetido à revista *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível líquido não tóxico e biodegradável, identificado por ser uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos provenientes de glicerídeos derivados a partir de fontes renováveis como gorduras animais e óleos vegetais. Além do chamado ‘selo verde’, o seu uso apresenta outros pontos positivos, como aqueles associados à sua performance como combustível, visto que a sua queima em motores é comparável à do petro-diesel. Além do mais, é um combustível não explosivo, atóxico, não inflamável e biodegradável (MAHLIA *et al.*, 2020).

Desde a criação do motor de ignição por compressão por Rudolf Diesel em 1893, se idealizou a respeito do uso de óleos vegetais *in natura* como combustível. No entanto, o avanço tecnológico de motores alimentados por óleos vegetais foi ignorado devido a expansão do petro-diesel, da sua logística de distribuição e baixo preço de venda. Além do efeito mercadológico, a alta viscosidade de óleos vegetais culminava em problemas tecnológicos impeditivos para o avanço de tal tecnologia, a qual foi perdendo força no início do século. Entre os problemas devido à alta viscosidade dos óleos, citam-se a alteração da atomização do combustível e a adesão de depósitos na câmara de combustão (HAŞIMOĞLU *et al.*, 2008). Na década de 40, no entanto, George Chavanne patenteou um procedimento que reduzia a viscosidade de óleos através de processos físico-químicos, os quais promoviam a quebra das moléculas de glicerídeos através de uma reação, a transesterificação, produzindo então um novo combustível líquido (GUO; SONG; BUHAIN, 2015). Este combustível, denominado como biodiesel, apresentava propriedades como viscosidade, tensão superficial, além de teores de ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteroides, odorantes e umidade a níveis semelhantes ao diesel de petróleo, permitindo o uso indiscriminado em motores a diesel (OGUNKUNLE; AHMED, 2019).

Em 1973, quando ocorreu a primeira crise do petróleo, cientistas e governos se voltaram novamente os esforços por uma alternativa viável para o combustível fóssil. Assim, muitos países adotaram programas de incentivo à pesquisa e a produção de combustíveis alternativos. No Brasil, os primeiros programas governamentais na área de biocombustíveis foram o PROÁLCOOL em 1975, que abrangia a utilização do etanol e o PROÓLEO em 1980, que abrangia a utilização de biodiesel. O brasileiro Expedito Parente foi pioneiro quando criou o primeiro processo industrial que produzia biodiesel em 1977. No mundo, escalas industriais de produção começaram a aparecer a partir de 1989 na Áustria e 1996 nos EUA (GUO; SONG;

BUHAIN, 2015). Na sequência, como um mecanismo de incentivo, o governo brasileiro criou o PROBIODIESEL em 2002 e o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2005. Este último estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado, introduzindo oficialmente o biodiesel na matriz energética brasileira (DE OLIVEIRA; COELHO, 2017). Segundo informações contidas no sítio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2008, a mistura obrigatória de biodiesel puro ao óleo diesel foi de 2%, de 4% em 2009, e posterior progressão conforme regulamentação nacional. Atualmente, desde março de 2021, vigora a obrigatoriedade da utilização de 12% de biodiesel puro ao petrodiesel nacional. É previsto que a utilização de 13% de adição de biodiesel para o ano de 2023.

Nos últimos anos, Estados Unidos e Brasil se mantêm entre os maiores produtores de biodiesel no mundo. Sendo dado de 2019, os Estados Unidos como o 1º maior produtor mundial de biodiesel, com 9 bilhões de litros produzidos e o Brasil como o 3º lugar produzindo 6 bilhões de litros (MIZIK; GYARMATI, 2021). Para o panorama brasileiro, para 2021 houve um aumento de 12% na produção de biodiesel em comparação ao ano de 2019 (ANP, 2022). Atualmente existem 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a operar, correspondendo a uma capacidade total de produção de 26.602,26 m<sup>3</sup>/dia (ANP, 2022). No entanto, mesmo com o aumento de produção, ainda há ociosidade de cerca de 31% da capacidade nominal nacional para a produção, ou seja, há capacidade física instalada, porém, não utilizada na sua totalidade. O fato de a capacidade nominal de produção ser muito maior que a quantidade produzida é justificado, pois, devido à baixa lucratividade da produção de biodiesel pela rota tecnológica de transesterificação adotada e devido à falta de competitividade dos preços deste comparado ao petrodiesel, não se produz além da demanda compulsória.

### **2.1.1 Os processos de produção**

Os problemas causados pelo emprego de óleos vegetais *in natura* ao motor diesel são geralmente associados pelas suas altas viscosidades, baixas estabilidades à oxidação, baixas volatilidades e combustões incompletas (HAŞIMOĞLU *et al.*, 2008) Dessa maneira, técnicas que objetivam solucionar esses entraves, principalmente a redução da viscosidade desses óleos, devem ser adotadas. Atualmente há alguns processos para reduzir a viscosidade de óleos, citam-

se: a mistura direta de óleos com o petro-diesel, a emulsificação por microemulsões, a pirólise e as rotas reacionais de conversão à ésteres.

- *Mistura direta de óleos com o petro-diesel*: o óleo vegetal pode ser misturado em qualquer proporção com o diesel derivado de petróleo. O uso direto de óleos vegetais ou em blends são, entretanto, soluções insatisfatórias. A alta viscosidade, a presença de ácidos graxos livres, a formação de gomas devido à oxidação, a polimerização durante estocagem e combustão, os depósitos de carbono e espessamento do óleo lubrificante são problemas presentes neste método (PRAMANIK, 2003).
- *Microemulsões*: Uma microemulsão pode ser formada com um éster dispersado em óleo vegetal na presença de um dispersante. Assim, estas microemulsões, também chamadas de combustíveis híbridos, podem ser utilizadas diretamente em motores ou em blends com o petro-diesel. No entanto, assim como na técnica de mistura direta, há problemas na formação de carbono na injeção e depósitos pesados na exaustão limitam a utilização deste método (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011).
- *Pirólise de óleos vegetais*: Se dá através da quebra de longas cadeias carbônicas dos triglicerídeos em compostos de menor peso molecular. A pirólise, ou craqueamento térmico, ocorre por aquecimento com ou sem a presença de um catalisador e na ausência de oxigênio. Ao final, um combustível líquido ausente de conteúdo oxigenado é produzido. Este é composto por uma distribuição variada de tamanhos de moléculas, o que muitas vezes o torna mais parecido com gasolina do que com diesel (ABBASZAADEH, 2012);
- *Rotas reacionais de conversão a ésteres* – São os métodos mais empregados atualmente, sendo a rota de transesterificação homogênea básica a mais utilizada devido a sua simplicidade e altos rendimentos de alquil ésteres (SINGH *et al.*, 2020). As rotas reacionais reduzem a viscosidade de óleos através da quebra das longas cadeias de triglicerídeos pela reação com um receptor acila, resultando em ésteres de tamanho molecular menor. A esta mistura de ésteres denomine-se biodiesel. Na próxima seção serão melhor discutidas as rotas reacionais de conversão a ésteres mais proeminentes.

### 2.1.2 Especificações e características

O biodiesel deve atender padrões de qualidade mínimos estabelecidos por normas para ser comercializado. No Brasil, as especificações de qualidade são regidas pela Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e pela Resolução ANP nº 51 DE 25/11/2015, mediante a exigência de rotinas analíticas presentes em normas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO) e *European Committee for Standardization* (CEN). Estas especificações estão apresentadas na Tabela 1. Em vias gerais, o biodiesel é um combustível alternativo para motores diesel, de cor amarelada clara à escura, produzido através de reações químicas de materiais graxos com óleos vegetais ou gorduras animais e receptores acila. Além do mais, o biodiesel pode ser usado como combustível puro, denominado B100, ou misturado ao óleo diesel em diversas proporções volumétricas, denominada BX (sendo X a porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel).

Tabela 1 - Especificações do Biodiesel (B100)

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN12662*
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103*
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO20846 EN ISO20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108* EN 14109* EN 14538*
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538*
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN14107* EN 16294*
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (Exceto SP, MG, MS, GO, DF, MT, ES, RJ, PR, SC, RS)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664	EN 14104*
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908*	6584*	EN 14105* EN 14106*
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908*	6584*	EN 14105*
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342* 15344 15908*	6584*	EN 14105*
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342* 15344 15908*	6584*	N 14105*
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342* 15344 15908*	6584*	EN 14105*
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110*
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111*
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112* EN 15751*

Nota: \*Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

Fonte: Resolução ANP n° 45 de 25/08/2014 e Resolução ANP n° 51 DE 25/11/2015.

Em comparação, o petrodiesel é um combustível líquido derivado do petróleo obtido através da destilação fracionada na faixa de 150 a 400°C. Tem em sua composição hidrocarbonetos com cadeia de 10 a 22 carbonos, destes, apresenta 25% como carbonetos insaturados e 75% como carbonetos saturados (KUMAR; SARMA; KUMAR, 2020). Por sua vez, o biodiesel é composto basicamente por cinco ésteres majoritários com cadeias carbônicas de 17 a 19 carbonos, com cerca de 85% de insaturados. Ademais, tal composição e caracterização depende do tipo da matéria-prima utilizada. Como exemplo, o combustível feito a partir do óleo de soja possui ésteres metílicos dos ácidos palmítico (10%), esteárico (3%), oleico (26%), linoleico (53%) e linolênico (5%) (SIMÕES *et al.*, 2020). Outras comparações entre o petrodiesel e o biodiesel acerca de propriedades físico-químicas então listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Diferenças físico-químicas do biodiesel puro do petrodiesel

Propriedades	Biodiesel	Petrodiesel
Cinzas (m%)	0,002 a 0,036	0,006 a 0,010
Enxofre (m%)	0,006 a 0,020	0,020 a 0,050
Nitrogênio (m%)	0,002 a 0,007	0,0001 a 0,003
Aromáticos (v%)	0	8 a 38
Índice de Iodo	60 – 129	0 a 38
Calor de combustão (MJ/kg)	34,4 a 45,2	42,0 a 45,9
Ponto de Fulgor (°C)	140 a 240	50 a 98
Viscosidade a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	2,5 a 15,0	2,5 a 5,7
Densidade a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	852 a 922	838 a 872
Ponto de Nuvem (°C)	-5 a 26	-17 a -8
Ponto de Entupimento (°C)	-28 a - 18	-36 a -30
Número de Cetanos	37,6 a 76,7	45 a 55

Fonte: Adaptado de (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016; YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011).



Em análise à comparação físico-química entre o biodiesel e o petrodiesel, citam-se como principais vantagens do biocombustível:

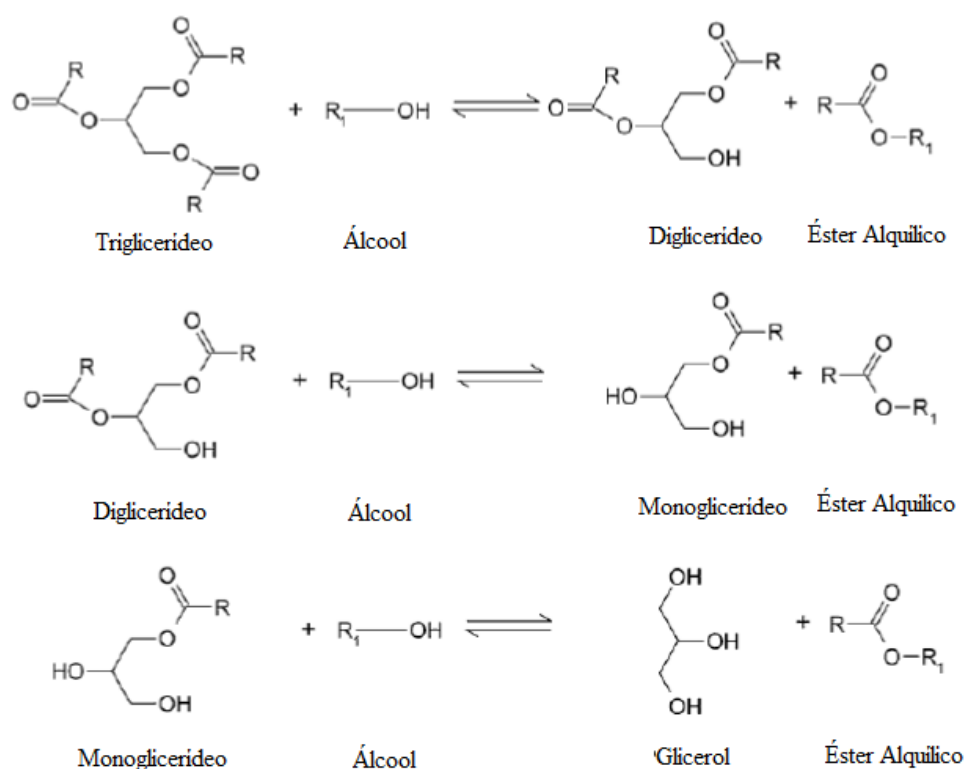
- Pode ser produzido por culturas locais renováveis;
- Possui maior Ponto de Fulgor frente ao petrodiesel, tornando tarefas como o seu transporte e manuseio menos perigosas;
- É considerado um combustível biodegradável, pois, mais do que 98% de biodiesel é biodegradado em 21 dias. Para o mesmo período de tempo, apenas 60% do petrodiesel é biodegradado (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011);
- Em sua composição, o biodiesel contém poucos compostos de enxofre. Além do mais, cerca de 11% do biodiesel é composto por oxigênio. Devido a isso, as emissões da queima do biodiesel puro produzem níveis muito mais baixos de óxidos de enxofre, reduzem em mais de 90% os hidrocarbonetos não-queimados e reduzem de 75 a 90% a emissão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011);
- O biodiesel apresenta melhores propriedades lubrificantes comparado ao petrodiesel, auxiliando na redução do desgaste de componentes do motor e dos injetores;
- O Número de Cetanos é muito utilizado como indicativo do desempenho de um combustível em motores de combustão por compressão. Dentro dos limites da legislação, quanto maior o valor, melhor o desempenho. Para o biodiesel, este valor é geralmente maior do que o petrodiesel, indicando na média um desempenho melhor ou comparável. Porém este índice é da matéria-prima utilizada e sua composição, já que quanto maior a cadeia carbônica dos ésteres presentes e maior o grau de insaturação, maior o Número de Cetanos.

## 2.2 A ROTA CLÁSSICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O método mais empregado para a produção de biodiesel, conforme especificação de normas técnicas internacionais, é a rota reacional de transesterificação (SINGH *et al.*, 2020). Esta rota consiste de uma reação em etapas reversíveis, partindo de glicerídeos de ácido graxo e excesso de um álcool de cadeia curta para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, na presença ou não de catalisadores. De acordo com a Figura 1, observa-se que é possível obter ésteres alquílicos a partir da conversão de triglicerídeos (TG), diglicerídeos (DG)

e monoglicerídeos (MG), uma vez que a reação é encadeada em etapas produzindo em cada uma delas uma molécula de éster. A esta mistura de ésteres alquílicos denomina-se biodiesel. Ademais, a transesterificação é um processo que pode ser catalisado por catalisadores homogêneos ou heterogêneos (enzimas, ácidos e bases) (BALAT; BALAT, 2010). No entanto, a rota mais comumente utilizada é a de catálise alcalina homogênea através do uso de alcóxidos de sódio ou de potássio. Embora o uso destes catalisadores gere etapas extras para purificação e tratamento de resíduos, os mesmos propiciam conversões rápidas e superiores a 95% (MACHADO, G.D. *et al.*, 2016). Além do mais, catalisadores básicos são preferencialmente escolhidos devido a maiores taxas de reação e temperaturas de operação mais brandas (MYTHILI *et al.*, 2014).

Figura 1 - Etapas reversíveis da reação de transesterificação a partir de um triglicerídeo



Fonte: Adaptado de (LOURINHO, G.; BRITO, 2014).

Entre as diferentes variações para a rota de transesterificação, a mais comumente utilizada industrialmente é a reação de uma matéria-prima glicéridica com metanol na presença de catalisador homogêneo básico (SINGH *et al.*, 2020). No entanto, para esta variação da rota, algumas restrições devem ser observadas. Entre elas, a principal restrição é a respeito da presença de ácidos graxos livres na fonte de triglicerídeos, que acontece principalmente com

óleos não refinados, cujo teor pode chegar a 40% em alguns casos (ALEGRÍA; CUELLAR, 2015). Uma vez que haja presença de ácidos graxos na matéria-prima, para o sistema catalítico básico, ocorre rapidamente e irreversivelmente o consumo do catalisador, com a consequente formação de um sal (sabão), conforme Figura 2. Esta reação é chamada de reação de neutralização ou saponificação (EZE; PHAN; HARVEY, 2018). Para matérias-primas com elevado índice de acidez, geralmente acima de 3% (MOSER, 2009), a quantidade formada de sabão é suficiente para emulsionar as fases. Este efeito é prejudicial à conversão reacional, pois sem a separação natural entre as fases rica em ésteres e glicerol o equilíbrio químico passa a limitar fortemente o avanço reacional devido ao acúmulo de glicerol na mistura reacional emulsificada. Além disso, os processos subsequentes relacionados a lavagem e purificação das fases se tornam complexos e muitos custosos (UPRETY *et al.*, 2016).

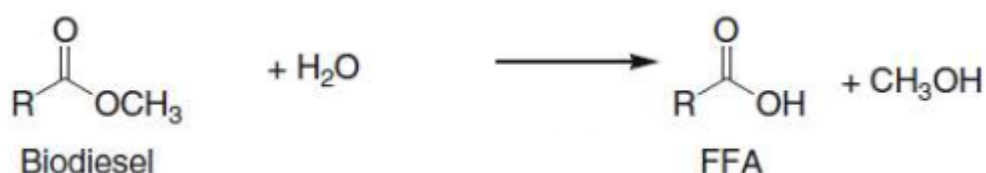
Figura 2 - Reação de saponificação entre um ácido graxo livre e catalisador básico



Fonte: Adaptado de (MOSER, 2009).

Além do mais, outra restrição para o processo de transesterificação é a presença de água no meio, seja a própria umidade da matéria-prima ou advinda de outras reações, como a saponificação. Uma vez que existe a presença de água no meio, há a promoção da reação de hidrólise de ésteres (glicerídeos e EMAG) em ácidos graxos livres, Figura 3. Em meio básico, portanto, as reações paralelas de saponificação e hidrólise são mutuamente indesejáveis.

Figura 3 - Reação de hidrólise entre um éster e água



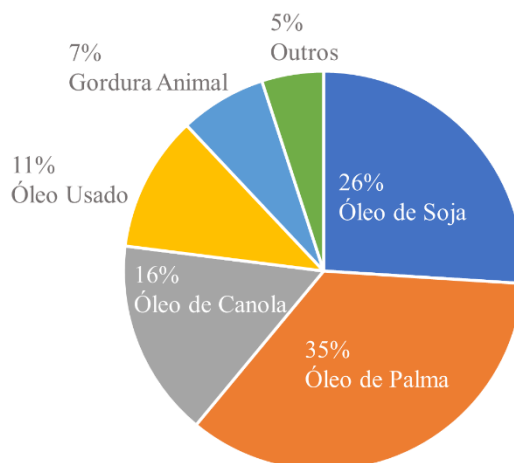
Fonte: Adaptado de (MOSER, 2009).

### 2.2.1 O alto custo da matéria-prima

Ésteres alquílicos são produzidos a partir das mais variadas matérias-primas contendo glicerídeos, como óleos vegetais (comestíveis e não comestíveis), gorduras animais, lipídeos de algas ou qualquer graxa residuária de origem orgânica. No entanto, a rota de transesterificação básica com metanol possui como desvantagem a queda de rendimento diante da presença de água e de ácidos graxos livres, características recorrentes em matérias-primas alternativas ou não refinadas (SINGH *et al.*, 2020). Portanto, para esta rota de transesterificação comumente utilizada, para evitar as reações indesejáveis de saponificação e de hidrólise, as matérias-primas utilizadas devem ser neutralizadas a fim de atingir alguns padrões, como teores de ácidos graxos livres menores que 0,5% e de água menor que 0,05% (MYTHILI *et al.*, 2014).

Neste contexto, o custo com as operações de refino da matéria-prima pode representar até 70% do seu preço. Ou seja, em relação ao custo de produção de biodiesel, a escolha da matéria-prima glicerídica é primordial à saúde financeira do processo, já que a mesma pode representar até 95% do custo total de operação total da produção do biodiesel (ANUAR; ABDULLAH, 2016; CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010). Com isso, como industrialmente as principais matérias-primas utilizadas são pré-tratadas, provenientes de óleos comestíveis abundantes e com alto valor de mercado, o biodiesel se torna 1,5 vezes mais caro do que o petrodiesel (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016). Em relação às matérias-primas comumente utilizadas, destacam-se a utilização do óleo virgem de palma e de soja como as principais origens para a produção de biodiesel mundial. A Figura 4 apresenta um panorama sobre as principais matérias-primas utilizadas mundialmente para a produção de biodiesel em 2019.

Figura 4 - Participação da matéria-prima na produção global de biodiesel



Fonte: Adaptado de (UFOP, 2019).

A busca pela diversificação de matérias-primas utilizadas para a produção de combustíveis, focando em soluções de baixo custo e com menos etapas de refino industrial, deve inverter esse cenário econômico negativo. Entre as matérias-primas largamente pesquisadas, os óleos vegetais são as principais alternativas utilizadas devido à abundância e similaridade às características físicas do biodiesel. Com isso, diversos estudos têm sido realizados com oleaginosas nativas de diversas regiões do Brasil e do mundo resultando em mais de 400 tipos de matérias-primas que já foram identificadas como fontes para a produção de biodiesel (SHAHID, E. M.; JAMAL, 2011).

No entanto, em geral, fontes glicéridicas, alternativas, não comestíveis e de baixo custo possuem teores de água e/ou de ácidos graxos livres maiores que 1% em sua composição, o que inviabiliza a consolidada tecnologia para a transesterificação alcalina (MANSIR *et al.*, 2016). Assim, ratifica-se a importância do estudo de processos de conversão concomitante de glicérides e de ácidos graxos em biodiesel. Desta forma, através destes, a exigência de operações unitárias de refino se torna desnecessária, o que resulta na possibilidade do uso de matérias-primas alternativas brutas e não-comestíveis. Com isso, o custo total de produção do biodiesel diminui e sua competitividade econômica frente ao petrodiesel é acrescida.

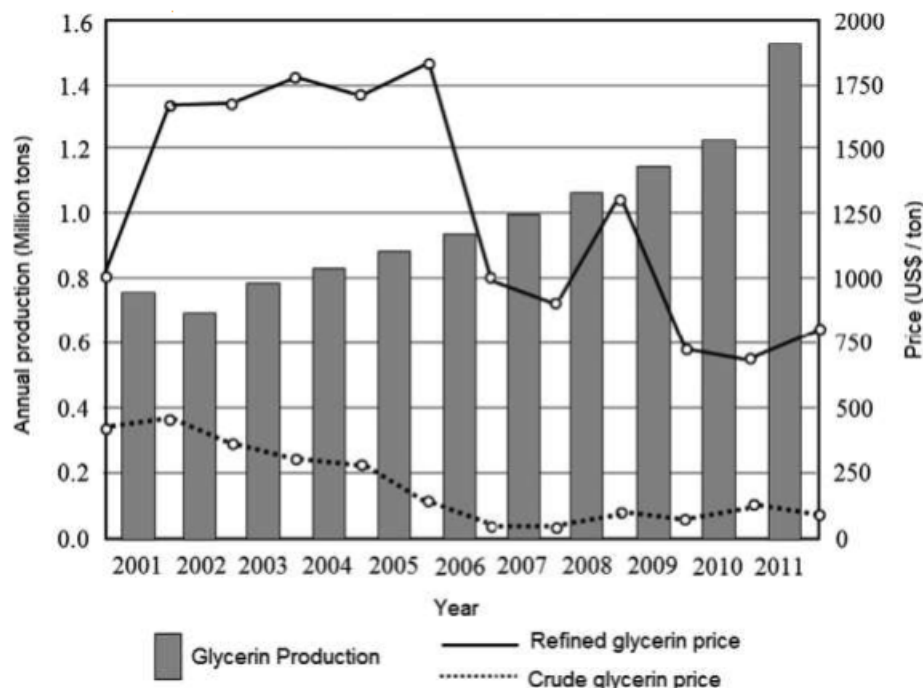
### 2.2.2 O problema da coprodução de glicerol

A crescente produção de biodiesel via transesterificação de óleos com metanol vem saturando o mercado com a produção de um coproduto, o glicerol. Logo após a reação, há a formação de duas fases reacionais: a fase de topo, rica em ésteres metílicos de ácidos graxos, e a fase de fundo, rica em glicerol.

Para a comercialização do biodiesel como combustível, o glicerol presente na fase do biodiesel deve obrigatoriamente ser removido, visto que sua presença durante a combustão acarretaria em emissões de compostos tóxicos e problemas técnicos no motor. A respeito de emissões, a queima do glicerol juntamente com biodiesel pode causar a emissão de acroleína, composto cancerígeno altamente tóxico. Além do mais, o glicerol é um composto considerado ineficiente para a queima, pois apresenta baixo poder calorífico, alta viscosidade para atomizar e também por ser considerado um inibidor de chama. Como outro ponto negativo, o glicerol também pode formar depósitos no fundo dos tanques de combustível atraindo outros contaminantes como a água e sais, e diminuindo a vida útil dos motores e tanques devido ao aumento da corrosão de superfícies metálicas (MAHLIA *et al.*, 2020).

Para a fase de fundo, a qual possui cerca de 60 a 70% de glicerol, há a opção de venda após etapas de refino ou na forma sem refinamento, a glicerina bruta. A venda da glicerina bruta tem sido a estratégia mais adotada por produtores de biodiesel. No entanto, uma vez que para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos, 10 m<sup>3</sup> de glicerol são gerados, não há demanda suficiente para venda da glicerina, acarretando sucessíveis quedas no preço de venda deste composto (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Um panorama econômico da última década sobre o mercado da glicerina bruta pode ser visualizado na Figura 5. Por outro lado, o processo de refino da glicerina para posterior venda com melhor valor agregado nem sempre é economicamente viável para indústrias com baixas escalas de produção, pois estas apresentam maiores desafios econômicos para investir em plantas de refino.

Figura 5 - Produção mundial anual de glicerina e seu preço de mercado



Fonte: Retirado de (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

Portanto, o alto custo inerente da separação glicerina-biodiesel e o baixo preço de venda deste coproduto, um dos destinos economicamente viável, fizeram com que a produção de biodiesel sem a cogeração do glicerol através da substituição do reagente alcoólico ganhasse visibilidade no meio acadêmico e industrial (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011b).

### 2.2.3 O problema do uso de catálise homogênea

A fim de acelerar a conversão à ésteres, o uso de catalisador se torna imprescindível ao sistema de transesterificação. Em relação à característica ácido-base do catalisador, a opção de transesterificação via catálise básica apresenta maior velocidade reacional. Com isso, consegue-se atingir rendimentos satisfatórios em condições moderadas de reação e em baixos tempos de residência, sendo a rota mais utilizada industrialmente (MYTHILI *et al.*, 2014). No entanto, a rota via catálise ácida é comumente empregada em sistemas de transesterificação cuja matéria-prima apresenta elevado teor ácido, pois evita a reação indesejada de saponificação e também potencializa a formação de ésteres a partir de ácidos graxos livres através da reação de esterificação (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013).

Assim como a substituição de reagentes, o uso de catálise heterogênea confere melhorias ao processo de produção de biodiesel. Catalisadores sólidos não são consumidos ou dissolvidos durante a reação, podendo ser facilmente separados do meio, regenerados e reutilizados sem a necessidade de custosas operações unitárias de separação e de tratamento de efluentes (CHUA *et al.*, 2020). Em contrapartida, devido às limitações de transferência mássica entre as fases, o uso de catálise heterogênea exige que o sistema seja submetido a condições reacionais mais energéticas para que se atinja altas taxas de conversões. Estima-se que a redução de custos operacionais alcance US\$ 59/ton em relação ao processo homogêneo. Embora o custo energético aumente, se o mesmo se mantiver abaixo de US\$ 85/ton biodiesel o processo heterogêneo apresentará maior lucratividade do que o processo homogêneo (KISS, F. E.; JOVANOVIĆ; BOŠKOVIĆ, 2010).

Embora existam diferenças físicas entre os sistemas, os mecanismos reacionais para a reação de transesterificação com catalisadores heterogêneos apresentam similaridade aos mecanismos do sistema com catálise homogênea. A diferenciação se dá apenas pelas etapas de adsorção e dessorção dos componentes para produzirem os intermediários reacionais (ARANSIOLA *et al.*, 2014). Na Tabela 3 podem ser observadas as principais diferenças em relação ao uso de reações homogêneas e heterogêneas.

Tabela 3 - Comparação entre reações de transesterificação utilizando diferentes tipos de catalisadores.

<i>Variável</i>	<i>Catálise homogênea</i>	<i>Catálise heterogênea</i>
Taxa de reação e rendimento em ésteres	Rápida e altas conversões	Lenta e moderadas conversões
Processo de purificação	Difícil	Fácil
Metodologia	Uso limitado em operações contínuas	Operações contínuas possíveis
Presença de ácido graxo e água	Muito sensível	Pouco sensível
Reusabilidade do catalisador	Impossível	Possível
Custo	Baixo	Potencialmente baixo

Fonte: Adaptado de (LOURINHO, G.; BRITO, 2014).



## 2.3 UMA ROTA ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alternativas economicamente mais promissoras frente à clássica rota de transesterificação alcalina com matéria-prima refinada e metanol vêm ganhando destaque. Entre os principais esforços, destacam-se: as rotas alternativas sem a coprodução de glicerina através da substituição do reagente receptor acila; as rotas utilizando matérias-primas brutas e de menor custo; e as rotas heterogêneas devido aos inerentes benefícios operacionais de separação/purificação (MARX, 2016).

### 2.3.1 A reação de interesterificação

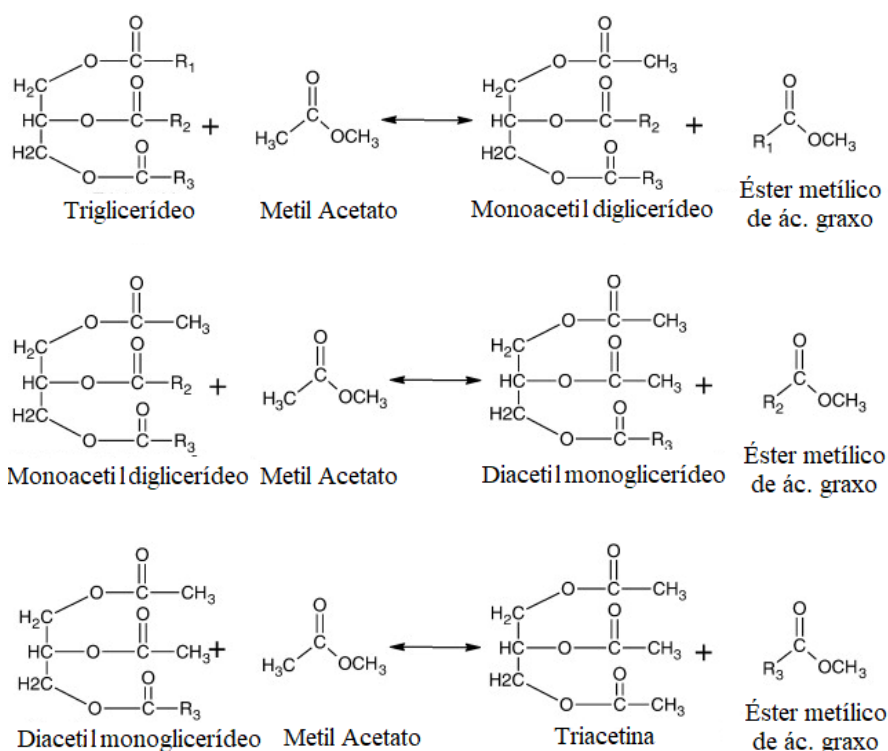
Em relação às rotas sem coprodução de glicerol, a substituição do reagente alcoólico por ésteres carboxilados vem sendo utilizada com sucesso por diversos autores em reações de interesterificação de triglicerídeos. Entre os reagentes substitutos, o acetato de metila destaca-se como um dos mais abordados, pois possui cadeia alquílica pequena e apresenta as maiores taxas reacionais entre os ésteres carboxilados (BRONDANI *et al.*, 2019; CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; NUNES; CASTILHOS, 2020; RIBEIRO, J. S. *et al.*, 2018; SIMÕES *et al.*, 2020; VISIOLI *et al.*, 2016).

A coprodução de triacetina apresenta vantagens econômicas em comparação à coprodução de glicerol, pois a triacetina é totalmente miscível em ésteres alquílicos e, principalmente, apresenta características aditivas ao combustível (RASTEGARI; GHAZIASKAR; YALPANI, 2015). Devido tais características, a triacetina coproduzida pela rota de interesterificação com acetato de metila pode permanecer incorporada à mistura, sem a necessidade de separação. Alguns trabalhos ratificam que o uso de triacetina como aditivo mantém os padrões exigidos ao biodiesel pelas normas EM 14214 e ASTM D6751 (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011a; GOEMBIRA; SAKA, 2013; MARX, 2016; SAKA; ISAYAMA, 2009). Assim, quando comparado com a coprodução de glicerol, a rota de interesterificação com acetato de metila apresenta redução de custos operacionais devido à redução de operações unitárias de separação e um ganho econômico devido à venda do coproduto como aditivo ao combustível. Estes fatos tornam a produção de biodiesel com acetato de metila muito promissora.

Denomina-se interesterificação a reação entre acilglicerídeos e alquil acetatos. Para a produção de biodiesel, esta reação ocorre em três etapas reversíveis: os triglicerídeos (TG) são convertidos a monoacetildiglicerídeos (MADG), depois diacetilmonoglicerídeos (DAMG) e,

por fim, em triacetil glicerol ou triacetina (TA). Cada etapa reacional produz uma molécula de éster alquílico de ácido graxo. A Figura 6 apresenta as três etapas da reação de interesterificação com acetato de metila (MeA) como reagente.

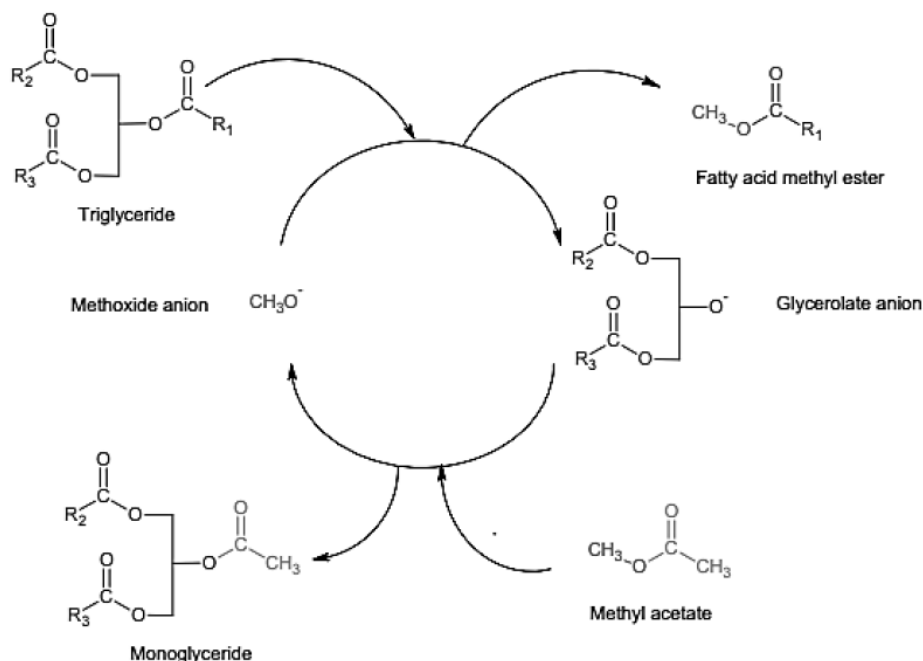
Figura 6 - Etapas da reação de interesterificação de triglicerídeos com acetato de metila



Fonte: Adaptado de (MADDIKERI; PANDIT; GOGATE, 2013).

Assim como na reação de transesterificação, os intermediários da interesterificação são miscíveis e suas etapas reacionais apresentam alta reversibilidade, exigindo excesso de acetato de metila para deslocar o equilíbrio na direção do éster metílico, FAME (do termo em inglês *Free Acid Methyl Ester*). Portanto, é possível associar a interesterificação como um conjunto de reações de transesterificação, como observado na Figura 7. Nesta figura, é possível observar que um ânion metóxido ataca um triglicerídeo levando à produção de FAME e do ânion glicerolato. Por fim, este reage com uma molécula de acetato de metila reconstituindo o ânion metóxido e formando monoacetildiglicerídeos. O processo se repete para a formação de diacetilmonoglicerídeo e para a triacetina. Além do mais, diferentes estratégias reacionais têm sido utilizadas a fim de melhorar o rendimento à FAME, destacando-se o uso de condições supercríticas e o uso de catalisadores químicos.

Figura 7 - Interesterificação como um conjunto de reações de transesterificação



Fonte: (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2013).

A reação de interesterificação via catalise homogênea tende a apresentar baixos custos operacionais, atingindo boas conversões em baixos tempos de residência e sob condições reacionais mais brandas (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011b). No entanto, a utilização de catalisadores homogêneos gera a necessidade de custosas etapas posteriores de separação e tratamento de efluentes, uma vez que produtos e catalisador estão miscíveis em fase líquida. Neste contexto, o uso de catalisadores heterogêneos afere vantagens à rota de interesterificação, uma vez que sua característica sólida resulta em processos posteriores de separação de biodiesel mais simplificados, reduzindo a geração de efluentes e custos operacionais. Ademais, catalisadores sólidos apresentam a possibilidade de reuso, conferindo vantagens econômicas, operacionais e ambientais (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011).

A respeito da rota heterogênea para a reação de interesterificação de glicerídeos com acetato de metila, alguns trabalhos estão presentes na literatura. Simões e colaboradores (2020) propuseram a utilização de catalisadores heterogêneos (zeólita Y, óxidos metálicos e óxidos mistos de compostos de hidrotalcita) na reação de interesterificação com acetato de metila e óleo de soja refinado. Dentre as opções testadas, o óxido de Ca 40%-Mg-Al apresentou os melhores resultados de fração mássica de FAME, 68,55%, encontrados para temperatura de 325°C, 5% (m/m) de catalisador, razão molar MeA:óleo de 40:1. Além do mais, pôde-se

demonstrar que catalisador não apresenta queda expressiva na atividade catalítica por até 3 ciclos de utilização.

Ribeiro e colaboradores (2017) estudaram a reação de interesterificação de uma matéria-prima com alto teor de acidez, óleo de macaúba, com quatro catalisadores heterogêneos ( $\gamma$ -alumina, zeólita HY, fosfato de nióbio e ácido nióbio). Os mais adequados para as reações concomitantes de esterificação e interesterificação foram a  $\gamma$ -alumina e o fosfato de nióbio. No teste de reuso, a  $\gamma$ -alumina foi recuperada e reutilizada sem tratamento por, pelo menos, 5 ciclos sem perda significativa de atividade catalítica, enquanto o fosfato de nióbio apresentou significativa perda de atividade já do primeiro para o segundo ciclo. Os melhores resultados de fração mássica de FAME, 48,96%, foram encontrados para temperatura de 300°C, 2% (m/m)  $\gamma$ -alumina, razão molar MeA:óleo de 20:1.

Brondani e colaboradores (2019) estudaram e implementaram um modelo matemático para a reação de interesterificação de óleo de soja e acetato de metila, via catálise heterogênea, considerando efeitos de degradação térmica. Os resultados demonstram que estas reações de degradações começam a se tornar relevantes a partir do ponto crítico da mistura. Com isso, para a obtenção de biodiesel conforme normas técnicas, torna-se necessário evitar a formação de produtos degradados através da implementação de condições mais brandas, próximo ao ponto crítico de mistura, porém dentro da região bifásica líquido-vapor.

### 2.3.2 A importância da transesterificação de ácidos graxos livres como reação simultânea

Primeiramente, conceituando a reação de esterificação: em termos gerais, denota toda reação que a partir de um ácido e de um álcool produz um éster. Ou seja, para o contexto de produção de biodiesel, a reação de ácidos graxos livres e metanol para a formação de FAME e água é denominada como esterificação, como observado na Figura 8.

Figura 8 - Reação de esterificação de ácido graxo com metanol



Fonte: Adaptado de (MARX, 2016a).

No entanto, visando a substituição de metanol por acetato de metila como reagente secundário na reação de esterificação, têm-se a reação de ácidos graxos livres e acetato de metila para a formação de FAME e ácido acético, como observado na Figura 9. Embora os sistemas reacionais sejam similares, conceitualmente a rota de conversão de ácidos graxos livres utilizando acetato de metila não é caracterizada como reação de esterificação, mas sim como transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila. Portanto, ao decorrer desta Tese será utilizada esta distinção entre estas nomenclaturas reacionais.

Figura 9 - Reação de transesterificação de ácido graxo com acetato de metila.



Fonte: Adaptado de (MARX, 2016a).

Para viabilizar a produção de ésteres a partir de matérias primas glicéridicas com alto teor de ácidos graxos, algumas estratégias vêm sendo utilizadas. Uma das soluções consiste na síntese de biodiesel em duas etapas: uma primeira, a qual envolve a conversão de ácidos graxos à ésteres via catálise ácida até o teor de acidez não resultar em problemáticas para uma posterior segunda etapa reacional com catálise básica, geralmente a rota clássica de transesterificação de glicérides. No entanto, devido a primeira etapa de reação/refino da matéria-prima com alto teor de acidez, os custos fixos e operacionais de produção são elevados e conseqüentemente diminuem a atratividade econômica do processo (FADHIL; AZIZ; AL-TAMER, 2016; THOAI *et al.*, 2019; URRUTIA *et al.*, 2016). Em contrapartida, uma segunda opção consiste no sistema reacional simultâneo de conversão de acilglicérides e ácidos graxos à ésteres via catálise ácida. Assim, elimina-se a necessidade do processo em duas etapas reacionais distintas (MYTHILI *et al.*, 2014). Uma vez que a conversão de ácidos graxos à biodiesel é essencial para viabilizar economicamente o uso de matérias-primas brutas e com altos valores de acidez, a rota ácida de conversão à ésteres vem ganhando cada vez mais destaque (GAURAV *et al.*, 2019).

Objetivando o uso de matérias-primas de baixo custo e alta acidez, a não produção de glicerol e a utilização de uma única etapa reacional ácida para conversão concomitante de glicérides e ácidos graxos, observa-se a relevância da reação de transesterificação de ácidos graxos livres com acetato de metila. Esta relevância se torna mais proeminente quanto maior

for o teor de ácidos presente na matéria-prima, pois a conversão destes impacta diretamente no rendimento a biodiesel (BRONDANI; RIBEIRO; CASTILHOS, 2020). A reação de transesterificação de ácidos graxos e acetato de metila gera ésteres e ácido acético, como mostra a Figura 9. Ao contrário da esterificação com álcool, a água não é gerada no meio, o que evita reações indesejáveis de saponificação e hidrólise e conseqüentemente aumenta o rendimento global à FAME (MARX, 2016).

Acerca da reação de esterificação de ácidos graxos com álcoois, há uma extensa literatura já reportada, avaliando as mais diversas influências (ALEGRÍA; CUELLAR, 2015; FADHIL; AZIZ; AL-TAMER, 2016; GAURAV *et al.*, 2019; THOAI *et al.*, 2019; URRUTIA *et al.*, 2016). No entanto, a respeito do sistema de transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila há poucos trabalhos disponíveis na literatura.

Com o objetivo de estudar isoladamente a reação não catalisada de transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila, neste momento este trabalho irá dar um destaque maior à revisão para tal rota. Saka e Isayama (2009) estudaram a reação de transesterificação entre ácido oleico e acetato de metila, variando temperaturas entre 270 e 380°C para uma pressão fixa de 20 MPa em um reator contínuo para tempos de residência entre 10 e 120 min. Nestas condições o sistema reacional se encontrava em estado supercrítico. Os melhores resultados de rendimentos à FAME foram encontrados para temperatura de 350°C, razão molar de excesso de 14:1 para 20 min de tempo de residência. No entanto, devido ao uso de altas temperaturas (acima do ponto crítico de mistura), estes resultados demonstraram sofrer efeitos negativos devido a ocorrência de reações indesejadas por degradação térmica.

Assim como para a reação de interesterificação, o uso de catálise homogênea ou heterogênea para a conversão de ácidos graxos à ésteres apresenta similares vantagens/desvantagens. Para o sistema similar da reação de esterificação de ácidos graxos com metanol, uma gama de trabalhos é apresentada na literatura discutindo os usos de catalisadores homogêneos (CHABUKSWAR; HEER; GAIKAR, 2013; D'AMATO VILLARDI *et al.*, 2019; LUCENA; SILVA; FERNANDES, 2008; STACY; MELICK; CAIRNCROSS, 2014) e heterogêneos (DA SILVA *et al.*, 2013; PATEL; BRAHMKHATRI, 2013; TROPECÊLO *et al.*, 2010; VIEIRA *et al.*, 2015).

A respeito da reação de transesterificação de ácido oleico com acetato de metila, Alves e colaboradores (2019) propuseram a utilização de fosfato de nióbio, um catalisador heterogêneo. Além do mais, apresentaram uma modelagem cinética do sistema reacional em batelada. Os resultados demonstram que, para a condição ótima de 2 horas reacionais em sistema batelada, 240°C, 10% (m/m) de catalisador e excesso molar de 10:1 de acetato de metila

para ácido oleico foi possível obter um rendimento inferior à 70% de oleato de metila. Ademais, independentemente dos valores experimentais de temperatura, excesso molar de reagente e concentração de catalisador, baixos valores de conversões à FAME foram obtidos.

Os trabalhos conjuntos de Ketzer e colaboradores (2020) e (2021) demonstraram diferentes técnicas de produção de catalisadores heterogêneos do tipo zeólita com a finalidade de aprimorar os efeitos cinéticos e atingir altas conversões para o sistema reacional de transesterificação de ácido oleico com acetato de metila. Assim, estes trabalhos demonstraram estudos sobre a influência no rendimento à FAME do sistema de variáveis como: o diâmetro de poros e a característica ácida do catalisador. No entanto, mesmo com distintos esforços para incrementar a cinética e o rendimento reacional, as máximas conversões obtidas são muito aquém do teor mínimo padrão de ésteres metílicos de ácido graxos para o biodiesel (96,5% m/m). Com isso, têm-se indícios, que assim como a reação de esterificação com álcoois (HASSAN; VINJAMUR, 2013), as reações de transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila também são reversíveis e fortemente dependentes do equilíbrio químico. Assim, conversões próximas à 96,5% tendem a ser atingidas somente através da utilização de técnicas que desloquem o equilíbrio químico na direção dos produtos.

## 2.4 MODELAGEM CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA REAÇÃO

A modelagem matemática proposta neste trabalho foi composta e baseada em um modelo cinético e em um modelo termodinâmico. As equações do modelo cinético foram compostas, principalmente, pelo balanço material do reator e pelos modelos de mecanismos cinéticos para fornecer a atualização de variáveis como as concentrações dos componentes ao longo do tempo de reação. As equações do modelo termodinâmico foram baseadas, principalmente, no critério de isofugacidade na interface líquido-vapor para fornecer a atualização de variáveis como pressão do sistema e concentrações nas fases líquido e vapor. Adotou-se a hipótese de mistura instantânea nas fases, garantindo que não haja gradiente de concentrações no seio das fases. Assim, o modelo matemático proposto nesta Tese considera as influências simultâneas da volatilização dos compostos, da cinética, do equilíbrio de fases e do equilíbrio químico.

### 2.4.1 Modelo cinético

O assunto referente a modelagem cinética será, inicialmente, apresentado nesta seção. Na sequência da seção 3.1, o modelo será apresentado com maiores detalhes.

Para as etapas da modelagem cinética leva-se em consideração as hipóteses acerca: da homogeneidade ou heterogeneidade do mecanismo reacional catalítico, da ordem dos componentes na reação, da reversibilidade do sistema e do mecanismo reacional. A ordem da reação estabelece qual potência, ou expoente numérico, está associada ao termo de concentração dos componentes no cálculo da taxa de reação. Em geral, para sistemas reacionais de ácidos graxos à ésteres, modelos de primeira ordem são utilizados. Além do mais, alguns trabalhos utilizam hipóteses que consideram que a velocidade da reação depende apenas da concentração do reagente limitante, ou seja, considerando que o componente em excesso apresenta ordem reacional zero. A reversibilidade reacional se refere a presença ou não da reação inversa. Alguns trabalhos assumem que a velocidade da reação inversa é desprezível e, conseqüentemente, pode ser considerada irreversível. Acerca das equações propostas para o mecanismo cinético, classifica-se estas em duas abordagens gerais para a modelagem cinética de reações em catálise heterogênea: modelos pseudo-homogêneos e modelos heterogêneos.

Os modelos cinéticos pseudo-homogêneos têm como principal característica a hipótese de que as taxas de adsorção e dessorção dos compostos na superfície do catalisador podem ser desprezadas. Assim, essa abordagem matemática torna as equações utilizadas similares aquelas utilizadas por sistemas reacionais homogêneos. Além do mais, este tipo de abordagem cinética é a mais comumente utilizada para correlacionar dados cinéticos experimentais de sistemas reacionais de conversão de ácidos graxos à ésteres (ILGEN, 2014).

De forma análoga, os modelos cinéticos heterogêneos partem de hipótese que consideram e avaliam as taxas de adsorção e dessorção dos componentes na superfície do catalisador. A depender destas etapas, diferentes abordagens para os mecanismos heterogêneos podem ser adotadas. Entre estas, as mais utilizadas para correlacionar dados cinéticos experimentais de sistemas reacionais de conversão de ácidos graxos à ésteres são as abordagens de Eley-Rideal e de Langmuir-Hinshelwood (ĐOKIĆ *et al.*, 2012). No mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, um mecanismo do tipo sítio duplo, é considerado que a reação entre os reagentes  $A$  e  $B$  formando o produto  $P$  ocorre pelos encontros dos fragmentos moleculares adsorvidos concomitantemente na superfície do catalisador. Já o mecanismo proposto por Eley-Rideal, um mecanismo do tipo sítio único, assume que apenas um dos dois reagentes esteja adsorvido na superfície do catalisador sólido, e o outro esteja na fase fluida.



Em relação às reações de conversão de ácidos graxos à ésteres, a cinética de reações de esterificação com álcoois tem sido amplamente estudado por diversos autores (AHMAD FARID *et al.*, 2018; BAROI; DALAI, 2014; ĐOKIĆ *et al.*, 2012; GAN *et al.*, 2012; ILGEN, 2014; JIANG *et al.*, 2013; PAN *et al.*, 2019; PATEL; BRAHMKHATRI, 2013; TESSER *et al.*, 2009). Assim, diferentes tipos de ácidos e álcoois, diversas hipóteses cinéticas e diferentes tipos de catalisadores homogêneos e/ou heterogêneos já foram utilizados e estudados para o sistema reacional de esterificação de ácidos graxos e álcoois.

A respeito da modelagem cinética de sistema reacional de transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila, há poucos trabalhos disponíveis na literatura. Alves e colaboradores (2019) propuseram um modelo cinético pseudo-homogêneo, reversível e de primeira ordem para representar os dados da esterificação do ácido oleico com acetato de metila utilizando fosfato de nióbio como catalisador. No entanto, embora a modelagem matemática tenha apresentado ajuste satisfatório aos dados experimentais, a mesma se apresenta simplificada e não descreve importantes influências de fenômenos presentes no sistema fechado utilizado. Entre estas citam-se a influência da volatilização dos componentes e do equilíbrio de fases (líquido-vapor).

Ketzer e colaboradores (2021) apresentam uma modelagem cinética do sistema reacional em batelada que auxilia na investigação e suposição do mecanismo reacional presente. Assim, os autores apresentam diferentes abordagens pseudo-homogêneas e heterogêneas para as equações cinéticas. No entanto, assim como a modelagem cinética apresentada por Alves e colaboradores (2019), o estudo apresentado por Ketzer e colaboradores (2021) desconsidera as influências simultâneas da volatilização dos compostos, da cinética, do equilíbrio de fases do equilíbrio químico. Portanto, um modelo com hipóteses mais abrangentes se faz necessário para a obtenção de uma maior compreensão sobre o sistema, principalmente sobre a sua forte limitação pelo equilíbrio químico.

#### **2.4.2 Modelo termodinâmico**

Devido às condições operacionais de altas temperaturas e pressões do sistema heterogêneo para a reação de transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila, considerou-se que a transferência de massa nas fases líquido-vapor foi alta o suficiente para não limitar o sistema. Rahmani e colaboradores (2020) demonstraram que, para regiões operacionais próximas das condições críticas de mistura, a interface líquido-vapor apresenta característica difusiva e, portanto, pode-se considerar que há o estabelecimento de um equilíbrio

de fase local. Assim, torna-se possível utilizar a abordagem de equilíbrio de fases para modelar o processo termodinâmico do sistema.

O equilíbrio termodinâmico é alcançado quando um sistema atinge o equilíbrio térmico, mecânico e químico, ou seja, respectivamente não há gradiente de temperatura, pressão e potencial químico para transferir energia, massa e componentes entre as fases (KORESTKY, 2013). Assim, o equilíbrio termodinâmico de um sistema fechado e heterogêneo entre fases ( $\alpha$ ,  $\beta$ , ...,  $\pi$ ) existe se as seguintes condições forem atendidas:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (1)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (2)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (3)$$

Devido à difícil inferência e quantificação do potencial químico, através do conceito de energia de Gibbs parcial molar e o critério de isofugacidade de Lewis, consegue-se substituir a relação da Eq. 3 pela igualdade de fugacidades do composto “ $i$ ” como critério de equilíbrio químico (KORESTKY, 2013):

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (4)$$

A relação da fugacidade com quantidades mensuráveis pode ser obtida a partir da introdução de parâmetros auxiliares como o coeficiente de atividade,  $\gamma_i$ , e o coeficiente de fugacidade,  $\varphi_i$ :

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{x_i^\pi \cdot f_i^0} \quad (5)$$

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{x_i^\pi \cdot P} \quad (6)$$

onde  $x_i^\pi$  é a fração molar do componente “ $i$ ” na fase “ $\pi$ ”,  $f_i^0$  é a fugacidade de referência para o componente “ $i$ ”.

No equilíbrio líquido-vapor (ELV), a temperatura, pressão e fugacidades dos componentes das fases líquida e vapor são iguais. Com isso, através da igualdade da Eq. 4 e

das definições de coeficiente de fugacidade, duas abordagens para a descrição do ELV podem ser utilizadas: a abordagem “ $\varphi - \varphi$ ” e “ $\gamma - \varphi$ ” (SANDLER, 2006).

$$x_i^L \cdot \varphi_i^L = x_i^V \cdot \varphi_i^V \quad \text{Abordagem “}\varphi - \varphi\text{”} \quad (7)$$

$$x_i^L \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 = x_i^V \cdot \varphi_i^V \cdot P \quad \text{Abordagem “}\gamma - \varphi\text{”} \quad (8)$$

Pela abordagem “ $\varphi - \varphi$ ”, os coeficientes de fugacidade das fases líquida,  $\varphi_i^L$ , e vapor,  $\varphi_i^V$ , descrevem o desvio do sistema em relação ao comportamento de gás ideal e de mistura ideal, os quais são calculados através de equações de estados (EdE) e regras de misturas apropriadas.

Já pela abordagem “ $\gamma - \varphi$ ”, o coeficiente de atividade,  $\gamma_i$ , e um referencial para a fugacidade padrão (geralmente os limites de mistura segundo Lewis-Randall ou Henry),  $f_i^0$ , são requeridos. Para o cálculo do coeficiente de fugacidade, tornam-se necessários modelos termodinâmicos preditivos para a energia de Gibbs em excesso, os quais são divididos em duas classes: modelos moleculares (ex: Wilson, NRTL, UNIQUAC) e modelos de contribuição de grupos (ex: UNIFAC).

Embora a abordagem “ $\gamma - \varphi$ ” seja a mais frequentemente utilizada, para sistemas em equilíbrio líquido-vapor a altas pressões e/ou na proximidade do ponto crítico da mistura, tem-se uma grande imprecisão de modelos preditivos de energia de Gibbs em excesso, fazendo com que a abordagem “ $\varphi - \varphi$ ” através dos cálculos por EdE seja a mais apropriada (POLING; PRAUSNITZ; O’CONNELL, 2001).

Assim, o equilíbrio de fases para sistemas contendo ésteres de ácidos graxos vem sendo estudado e apresentado na literatura. Uma vez que não há trabalhos relacionados ao equilíbrio de fases e seus parâmetros binários termodinâmicos para o sistema de transesterificação de ácidos graxos e acetato de metila, buscou-se trabalhos similares que pudessem embasar este estudo. Para sistemas isobáricos e temperaturas próximas à 100°C, Kalvelage e colaboradores (2017) estudaram diferentes modelos termodinâmicos para a energia de Gibbs em excesso, NRTL e UNIFAC, a fim de prever o equilíbrio termodinâmico pela abordagem “ $\gamma - \varphi$ ” para os sistemas binários de etanol e ésteres metílicos com diferentes origens (provenientes da transesterificação de metanol com óleo de soja ou óleo utilizado de fritura).

Glišić e colaboradores (2007) avaliaram a capacidade de predição de diferentes EdE e regras de mistura para o equilíbrio do sistema binário metanol e triglicerídeos em condições subcríticas e supercríticas de  $T = [200, 230]$  °C e  $P = [10, 53]$  bar. Através dos dados

experimentais obtidos, é possível concluir que a baixa volatilidade de triglicerídeos faz com que a fração molar desses compostos na fase vapor possa ser considerada como nula. Além do mais, para a descrição do desvio dos comportamentos de gás ideal e de mistura ideal através do cálculo dos coeficientes de fugacidade, a combinação entre equação de estado de Peng-Robinson e a regra de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária (vdW2) apresenta boa capacidade de predição para o ELV do sistema.

Arce e colaboradores (2018), através da modelagem termodinâmica do tipo  $\varphi - \varphi$ , ajustaram parâmetros de interações binárias em sistemas binários de provável ocorrência em sistemas para produção de biodiesel em condições experimentais próxima ao ponto crítico de mistura. Os parâmetros binários foram estimados através da metodologia de cálculo de bolha (conhecendo temperatura e composição do líquido, calcula-se pressão composição do vapor) para diferentes temperatura e composições de sistemas binários contendo diferentes álcoois, ésteres de ácidos graxos e glicerídeos. Mesmo em abruptas condições energéticas, para todos os sistemas contendo ácidos graxos livres é possível observar que a composição do vapor é nula para estes componentes, o que lhes confirmam a característica de baixíssima volatilidade. No entanto, de Boer e Bahri (2011) demonstram que, em temperaturas acima de 180°C para sistemas contendo ácidos graxos livres e metanol, há conversões para a reação de esterificação, mesmo sem a presença de catalisador. Assim, a abordagem puramente termodinâmica adotada por Arce e colaboradores (2018), sem considerar o inerente sistema reacional, torna-se incoerente em algumas faixas de temperaturas estudadas, principalmente aquelas mais próximas ao estado crítico de mistura. Portanto, devido a faixa de temperatura e pressões experimentalmente utilizadas nesta Tese para o sistema de transesterificação de ácidos graxos e acetato de metila, torna-se necessário que haja a condução concomitante do estudo cinético e termodinâmico do sistema, bem como na estimação de seus parâmetros.

## 2.5 INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Segundo Lutze e colaboradores (2010), o termo “intensificação de processos” se refere a quaisquer técnicas que visem solucionar desafios, proporcionar novas oportunidades e melhorar/intensificar indicadores de processos, como a produtividade, a capacidade de produção, o fator de segurança, quantidade de resíduos gerados, consumo de energia, entre outros. Com isso, naturalmente o estudo de processos de intensificação se torna uma importante área de pesquisa para o avanço produtivo das rotas do biodiesel, almejando, assim, produções mais rentáveis e sustentáveis.

Neste contexto, Mazubert e colaboradores (2013) apresentaram um trabalho de revisão acerca dos processos de intensificação utilizados para a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura, o qual apresenta elevado índice de acidez. Os autores conduzem a revisão literária acerca da escolha do catalisador e de algumas técnicas de intensificação como: o uso de reatores cavitacionais; o uso de reator com membranas separativas; o uso de reatores auxiliados por micro-ondas; o uso de destilação reativa; entre outros. Entre estas, a técnica de destilação reativa é citada como a preferencialmente utilizada devido sua eficiência de separação concomitante ao avanço reacional, embora apresente alto requisito energético (KISS, ANTON ALEXANDRU; BILDEA, 2011).

Maddikeri e colaboradores (2012) propuseram um trabalho de revisão focado, também, em processos de intensificação para a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura. No entanto, esta pesquisa aborda os usos de cossolventes e do estado supercrítico como forma de complemento aos processos de intensificação.

Athar e Zaidi (2020) apresentaram um trabalho de revisão sobre a produção sustentável de biodiesel, focando na discussão sobre as influências conjuntas do uso de diferentes matérias-primas, catalisadores e técnicas de intensificação. Este trabalho de revisão discute a disponibilidade do uso de diferentes matérias-primas para a produção biodiesel, resumindo como suas características afetam a produção e as propriedades do produto final. Além do mais, o trabalho revisa a literatura sobre a produção de biodiesel com diferentes tipos de catalisadores (alcalino, ácido e enzimático), focando a discussão comparativa nas suas propriedades, suas condições de operação e limitações. Por fim, técnicas de intensificação para as etapas de separação, mistura, purificação e reação para a produção de biodiesel são discutidas e abordadas para diferentes rotas sustentáveis. Entre as técnicas com potencial industrial, o trabalho cita: o uso de método ultrassônicos e o uso de cossolventes para solucionar problemas de miscibilidade e de transferência de massa; e o uso de reatores com membranas seletivas e destilação reativas para concomitantemente aumentar a eficiência das etapas de separação e reação, de forma que se desloque o equilíbrio químico na direção dos produtos.

Para o processo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixo custo e com alto índice de acidez, especificamente em relação aos sistemas reacionais de conversão de ácidos graxos à ésteres, têm-se que estes apresentam forte limitação do equilíbrio químico (HASSAN; VINJAMUR, 2013). Assim, torna-se essencial o uso estratégias que rompam essa limitação e conseqüentemente possibilitem a obtenção de maiores conversões reacionais. Neste contexto, a destilação reativa é uma das técnicas mais utilizadas para alcançar altas conversões

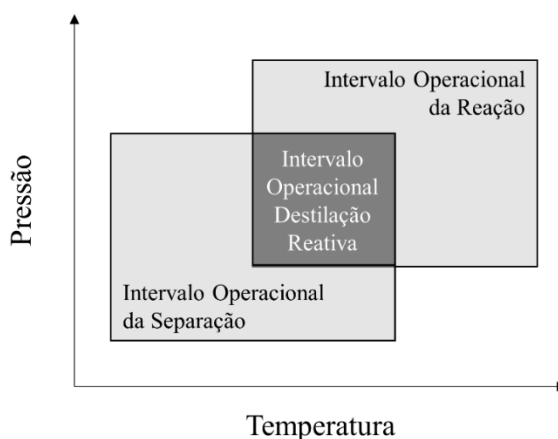
em sistemas reacionais para a produção de biodiesel e que sejam fortemente limitados pelo equilíbrio químico (KISS, ANTON A.; BILDEA, 2012).

Na técnica de destilação reativa, os sistemas reacionais e de separação são concomitantemente combinados em um único equipamento. Assim, sob a condição necessária do sistema apresentar coexistência de fases líquido-vapor, a remoção contínua de produtos da zona de reação desloca o equilíbrio químico à direita, proporcionando que o sistema alcance conversões reacionais mais elevadas (TUCHLENSKI *et al.*, 2001). Como principais vantagens desta técnica, citam-se: o uso de duas operações em um único equipamento, as altas conversões reacionais obtidas, a fácil separação do produto e a compatibilidade com uso de catalisadores heterogêneos. Como desvantagens, têm-se o alto custo energético e alta dependência da velocidade reacional, pois uma velocidade reacional rápida facilita a sincronia com a etapa de separação (PRADANA *et al.*, 2017a).

Para uma operação ótima do processo de destilação reativa é necessário que os compostos reagentes apresentem volatilidades intermediárias e os produtos sejam os mais e os menos voláteis. Assim, têm-se uma ótima integração entre os fenômenos reacionais e de separação por destilação (TUNG; YU, 2007). No entanto, tal condição nem sempre é possível, como nos sistemas de esterificação de ácidos graxos com metanol e de transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila. Nestes sistemas reacionais um dos reagentes (metanol ou acetato de metila) é mais volátil do que um dos produtos (água ou ácido acético), o que ocasiona em uma diferença de volatilidades entre produtos e reagentes e desfavorece as condições ótimas do processo de destilação reativa. Neste caso, o reagente (metanol ou acetato de metila) seria preferencialmente removido frente aos produtos secundários (água ou ácido acético), o que influencia negativamente a taxa de reação direta e o deslocamento do equilíbrio químico para os produtos (BANCHERO; GOZZELINO, 2015).

Além do mais, para a operação da destilação reativa, como simultaneamente as operações de reação e separação ocorrem no mesmo equipamento, deve-se haver, portanto, uma correspondência adequada entre as variáveis operacionais (temperatura e pressão) requeridas por ambas as operações (NOERES; KENIG; GÓRAK, 2003). Assim, se não houver sobreposição significativa da possibilidade de condições operacionais para os sistemas reacionais e separação, tal combinação através da técnica de destilação reativa não será possível, como ilustrado na Figura 10. Por exemplo, uma reação sobre alta pressão não pode ser combinada com a operação de destilação a pressões próximas à pressão ambiente.

Figura 10 - Sobreposição de intervalos operacionais para reação, separação e destilação reativa.



Fonte: Adaptado de (KISS, ANTON A.; BILDEA, 2012).

Entre os sistemas reacionais presentes nas diferentes rotas de produção de biodiesel, de forma geral, há uma grande quantidade de trabalhos que estudam o uso da técnica de destilação reativa para a transesterificação entre matérias-primas refinadas e álcoois. Entre estes, há relatos de diferentes usos de catalisadores (homogêneos ou heterogêneos, ácidos ou básicos), com diferentes matérias-primas com baixo teor de acidez e em presença de distintos álcoois (ANANTAPINITWATNA *et al.*, 2019; B. B. HE; A. P. SINGH; J. C. THOMPSON, 2005, 2006; DE LIMA DA SILVA *et al.*, 2010; MUEANMAS; PRASERTSIT; TONGURAI, 2010; PRADANA *et al.*, 2017b; SIMASATITKUL *et al.*, 2011). Em semelhança, estes trabalhos operam seus sistemas de destilação reativa em temperaturas próximas à 60°C e propõem valores de conversões à ésteres entre 92% e 99%. Quando matérias-primas com teor de acidez mais elevados são utilizadas em sistemas de destilação reativa, em vias gerais, a exigência energética se torna maior (temperaturas próximas a 130°C) e os rendimentos máximos são menores (entre 80 e 98%) (NOSHADI; AMIN; PARNAS, 2012; PETCHSOONGSAKUL *et al.*, 2017; SUWANNAKARN *et al.*, 2009).

De forma análoga, há diversos trabalhos envolvendo o uso de destilação reativa para o sistema de esterificação de ácidos graxos com diferentes tipos de álcoois. Entre estes, foram abordados estudos experimentais e/ou estudos puramente acerca de simulações e também diferentes tipos de catalisadores (BANCHERO; GOZZELINO, 2015; BANCHERO; KUSUMANINGTYAS; GOZZELINO, 2014; LÓPEZ-RAMÍREZ *et al.*, 2016; MACHADO, GUILHERME DUENHAS *et al.*, 2011; MAHAJANI *et al.*, 2017; OMOTA; DIMIAN; BLIEK, 2003; STEINIGEWEG; GMEHLING, 2003). Machado e colaboradores (2011) apresentaram um estudo puramente de simulação matemática acerca do uso de destilação reativa para reações de esterificação de ácidos graxos com metanol na presença de óxido de nióbio como catalisador.

Os resultados simulados demonstram que para uma temperatura média de operação em torno de 150°C, à pressão atmosférica e com utilização de mais de 20 estágios, conversões acima de 96,5% são obtidas, o qual é o requisito legal de pureza para o comércio de biodiesel no Brasil.

Banchero e colaboradores (2015) otimizaram algumas estratégias de intensificação do processo por destilação reativa para o sistema de esterificação catalisado por óxido de nióbio entre diferentes ácidos graxos e metanol. O modelo cinético utilizado foi validado através de experimentos reacionais em batelada, e os dados referentes ao uso da destilação reativa foram simulados utilizando o modelo cinético proposto. Os resultados apresentam valores máximos para a conversão de equilíbrio para sistemas de esterificação sem intensificação de processos e os compara com os resultados simulados das mesmas reações sob técnicas de destilação reativa. Para condições médias de operação, a conversão máxima através de destilação reativa dos diferentes ácidos graxos ficou entre 80% e 96%. Para o ácido oleico, a conversão máxima atingida foi de 94%. De forma geral, o trabalho ratifica a grande dependência destes sistemas reacionais com o equilíbrio químico, e demonstra a dificuldade do sistema de esterificação para atingir conversões acima de 96,5% (o teor de FAME padrão no biodiesel). Tal dificuldade é explicada devido a diferença de volatilidades não favorável à técnica de intensificação.

Mahajani e colaboradores (2017) estudaram sobre o uso da técnica de destilação reativa para o sistema de conversão de ácidos graxos à ésteres utilizando butanol, um agente acila menos reativo do que o metanol. Os resultados apresentados corroboram com o fato de o equilíbrio químico ter forte limitação sobre o sistema, uma vez que a técnica clássica de destilação reativa (modo de operação contínuo) utilizada para o sistema atingiu conversão máxima aos 68%. No entanto, os autores avaliaram técnicas de reação e separação em batelada, as quais apresentaram melhores valores de conversão, 94%.

Acerca do uso de técnicas para intensificação de processos para o sistema reacional de transesterificação de ácidos graxos e acetato de metila, até o presente momento e baseado na extensa pesquisa literária para esta Tese, não há trabalhos disponíveis na literatura sobre o tema. Assim, faz-se aqui algumas comparações entre os trabalhos existentes de intensificação de processos para sistemas reacionais similares. Em comparação, devido à característica do receptor acila utilizado, têm-se que o sistema de esterificação entre ácido graxo e metanol é mais reativo do que o sistema de transesterificação entre ácido graxo e acetato de metila. Ou seja, o sistema de transesterificação com acetato de metila necessita de temperaturas e pressões reacionais mais elevadas para obter taxas reacionais consideráveis, aproximadamente 240°C e 35 atm (ALVES *et al.*, 2019; KETZER; CELANTE; DE CASTILHOS, 2020). Com isso, para o sistema de transesterificação entre ácido graxo e acetato de metila, devido à exigência de



condições mais energéticas, o intervalo ótimo operacional do sistema de destilação reativa se torna mais reduzido do que para o sistema de esterificação, ou até mesmo inviável, como exemplificado pela Figura 10. Com isso, devido a exigência de altas pressões ao sistema, a operação do equipamento se torna complexa e o seu custo operacional aumenta consideravelmente (KISS, ANTON A.; BILDEA, 2012).

Além do mais, devido a uma grande diferença de volatilidades entre produtos e reagentes do sistema de transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila, há um desfavorecimento ao uso de técnicas de destilação reativa. O ponto de ebulição do produto secundário, ácido acético, é maior que o do reagente secundário, acetato de metila (118,1°C e 57,1°C respectivamente). Portanto, uma vez que o processo de destilação reativa é baseado na diferença entre os pontos de ebulição dos componentes, o reagente secundário seria preferencialmente removido frente ao produto secundário, o que influencia negativamente a taxa de reação direta e o deslocamento do equilíbrio químico na direção dos produtos (TUNG; YU, 2007). Este desfavorecimento ao uso da destilação reativa é também verificado para sistemas reacionais de esterificação com álcoois (BANCHERO; GOZZELINO, 2015; BANCHERO; KUSUMANINGTYAS; GOZZELINO, 2014; MACHADO, GUILHERME DUENHAS *et al.*, 2011; MAHAJANI *et al.*, 2017).

Devido aos inerentes desfavorecimentos ao uso da técnica de destilação reativa para o sistema de transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila, cabe a investigação de outras técnicas de intensificação de processos. Assim, através dos usos destas, objetiva-se que este sistema reacional rompa a alta limitação do equilíbrio químico e alcance conversões mais elevadas e, principalmente, atinja o teor mínimo padrão de ésteres metílicos de ácido graxos para o biodiesel (96,5% m/m). Neste contexto, apresentam-se como possível alternativa processos conceitualmente similares a destilação reativa, como o uso de ciclos operacionais entre operações sequenciais de reação e de separação.

## 2.6 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

A tecnologia da rota para produção de biodiesel através da reação de transesterificação básica com metanol é bem consolidada no meio industrial. No entanto, devido suas especificações, esta rota apresenta alguns entraves a sua saúde financeira: a coprodução de glicerol, um coproduto de baixíssimo valor agregado; o alto valor empregado à compra e refino de matérias-primas e o custo de operações unitárias envolvendo a remoção do catalisador homogêneo. Assim, alternativas economicamente mais promissoras frente à clássica rota de

transesterificação se destacam ao viabilizar: 1) a não produção de glicerol através da substituição do álcool por outros reagentes; 2) a utilização de matérias-primas glicerídicas de menor custo e alto índice de acidez e 3) pelo uso de catálise heterogênea.

Neste contexto, torna-se relevante a produção simultânea de biodiesel, via catálise ácida heterogênea, a partir da reação de interesterificação e da reação de transesterificação de matérias-primas não refinadas de baixo custo e alto teor ácido com acetato de metila. Desta forma, esta rota alternativa tende a solucionar os principais entraves financeiros ao tradicional processo de produção de biodiesel via transesterificação com metanol. Além do mais, uma vez que um dos principais objetivos é a viabilização do uso de matérias-primas não refinadas, como óleos e gorduras não comestíveis com alto índice de acidez, a conversão de ácidos graxos à ésteres via transesterificação com acetato de metila adota grande importância no rendimento global deste sistema reacional conjunto.

No entanto, novos desafios são impostos a esta rota, entre eles: 1) a maximização da conversão à ésteres em altas temperaturas evitando as reações de degradação térmica; 2) a compreensão da grande dependência do equilíbrio químico na reação de transesterificação com acetato de metila; e 3) a viabilização de estratégias para a intensificação do sistema de forma que ao final do processo seja possível obter o teor mínimo padrão de ésteres metílicos de ácido graxos para o biodiesel (96,5% m/m).

Desta maneira, o trabalho pretende contribuir para a obtenção de altas conversões reacionais na produção de biodiesel livre de glicerol a partir de matérias-primas ácidas utilizando catálise heterogênea.

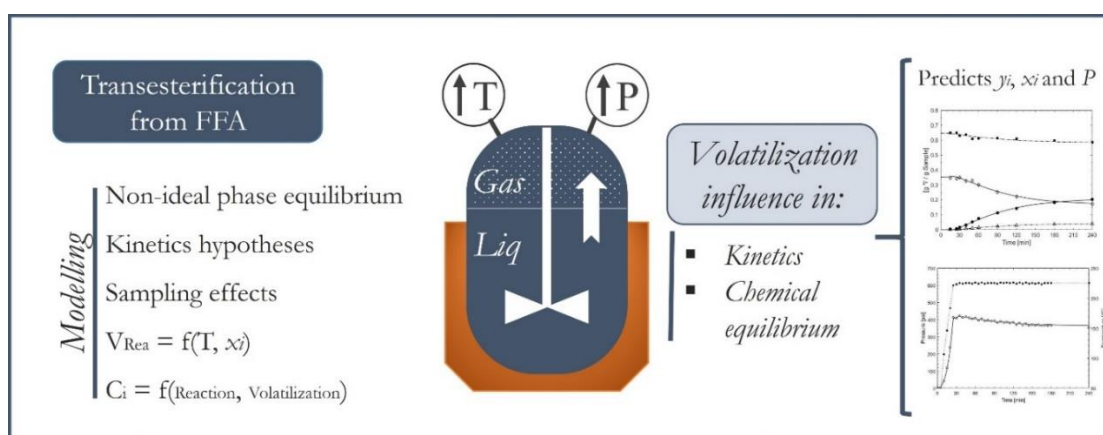
### 3 RESULTADOS

#### 3.1 KINETIC AND NON-IDEAL VLE MODELING FOR TRANSESTERIFICATION REACTIONS FROM FFA AND METHYL ACETATE AT HIGH TEMPERATURE AND PRESSURE CONSIDERING VOLATILIZATION EFFECTS/INFLUENCE

L. N. Brondani\*, L. J. Visioli, F. de Castilhos\*

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, Roraima Avenue n° 1000, 97105-900, Santa Maria, Brazil

#### Graphical Abstract



**Abstract** – It has been proposed a model considering the compounds' volatilization influence in simultaneous non-ideal phase equilibrium, reaction kinetics, and chemical equilibrium for batch transesterification reactions from free fatty acids at high pressure and temperature. Phase non-ideality was modeled using “ $\varphi - \varphi$ ” method. Different kinetic and thermodynamic modeling approaches were applied, tested, and had their parameters estimated from reaction data of oleic acid with methyl acetate catalyzed by niobium phosphate. Kinetic data at conditions of the liquid-vapor system were measured/obtained by varying temperature, molar ratio, and initial reaction volume. The hypothesis of volatilization influence was evaluated and proved to be very relevant to ensure the model fitting, which its use proved necessary mainly for experiments with different initial ratios of reaction volume/headspace or scale-up process. Auxiliary model hypotheses were evaluated. For the applied transesterification system, a study of volatilization influence was carried out and the simultaneous proposed model proved to fit data very well.

**Keywords:** Biodiesel; thermodynamic model; parameters; methyl acetate; niobium phosphate.

## 1. Introduction

Glycerides and free fatty acids (FFA) in vegetable oils or animal fats can be converted to fatty acid alkyls esters (FAAE) by reactions with alcohols or esters. When the alkyl groups are methyl, these mixtures of fatty acid methyl esters (FAME), the biodiesel, have received considerable attention as diesel fuel substitutes, mainly if obtained through glycerol-free routes and from cheaper raw materials, such as vegetable oils with a high content of FFA, that provide better economic conditions for industries and mitigate the environmental problems<sup>1-3</sup>. In this regard, the simultaneous acid reaction systems of FAME production, between a low-cost glyceride feedstock and alcohols or esters become a promising alternative. For this route, unlike two-stage biodiesel production (the acid-catalyzed FFA reaction followed by the alkali-catalyzed glycerides reaction), the fixed and operating costs are lower<sup>4,5</sup>. For high acidity feedstocks, the FAME production from FFA becomes essential to obtain high biodiesel yields<sup>6</sup>. By definition, the production route of FAME from FFA using an alcohol is called esterification, and using an ester is called transesterification.

If esters, like methyl acetate or dimethyl carbonate, are used as an alternative to alcohols at FAME production reaction from FFA, acetic acid (AAc) is co-generated instead of water in the medium, avoiding undesirable saponification and hydrolysis reactions, improving FAME yield<sup>7</sup>, and significantly reducing problems and costs with separation step<sup>4</sup>. Moreover, AAc is one of the most important bulk commodity chemicals and is used as a precursor for the production of vinyl acetate, acetic anhydride, and acetic esters<sup>8</sup>. However, the use of esters as an excess reagent instead of alcohols provides slower reaction rates and therefore requires more energetic conditions to achieve high conversions. Although transesterification from FFA and esters requires high temperature, to maximize FAAE yields in these conditions it is necessary to keep the temperature range to values below the mixture critical point to decrease kinetic rates of unwanted thermal degradation reactions<sup>9,10</sup>. Under these operating conditions ( $T < T_C^{Mix}$  and  $P < P_C^{Mix}$ ), the transesterification or esterification from FFA at an autogenous batch reactor will be in two-phase system (vapor-liquid)<sup>11</sup>.

Some researchers have studied and modeled the vapor-liquid equilibrium (VLE) for recurrent binary systems of reagents on biodiesel production at subcritical temperatures, between 220 °C and 270 °C. Albuquerque et al.<sup>12</sup> presented a thermodynamic study on phase equilibrium for several combinations of components present in esterification and transesterification routes with methanol. The thermodynamic model presented<sup>12</sup> is restricted to low pressures (up to 750 kPa) due to the consideration of ideal behavior for the vapor phase.

Fang et al.<sup>11</sup>, Arce et al.<sup>13</sup>, and Shimoyama et al.<sup>14</sup> measured and correlated the VLE for many biodiesel production components near supercritical conditions. However, these studies evaluated singly the influence of VLE effects through classical phase equilibrium experiments, disregarding the coexisting of intrinsic reactions effects already reported in literature through FAAE production at temperature range between 220 °C and 270 °C through no-catalyzed esterification/transesterification reaction from FFA and alcohols or esters, like methanol<sup>15</sup>, ethanol<sup>16</sup>, dimethyl carbonate<sup>17</sup> and methyl acetate<sup>18</sup>. Therefore, for systems with thermodynamic interaction parameters between FFA and esterification reagents at high temperatures near the mixture critical point, mainly if esters are used as secondary reagent instead of alcohols due to its lower reactivity, the phase equilibrium study must be performed simultaneously with the kinetic study to obtain representative results.

For an autogenous reaction system at conditions of the liquid-vapor system, the volume and component concentrations at the liquid phase through reaction time are changing by the compounds vaporization. Thereby, for a batch system of FFA esterification/transesterification reaction with alcohols or esters, the reaction rates and the equilibrium conversion are dependent on mass transfer rate and VLE conditions due to the volatility difference of compounds, which ratifies the importance of the simultaneous kinetic and two-phases coexistence studies for the batch esterification/transesterification reaction at subcritical conditions. For esterification from FFA and alcohols, the kinetic reaction without mass transfer rate and VLE considerations has been extensively studied and modeled for several combinations using heterogeneous catalysts<sup>19-21</sup> and at subcritical conditions<sup>22,23</sup>. For FAME production reaction from FFA and esters like methyl acetate, the transesterification reaction, there are still few kinetic studies available in the literature<sup>18,24</sup>, and the existing ones also disregard the influences of mass transfer rate and VLE.

Although there is extensive literature already reported about transesterification reaction from FFA, to our knowledge, a study that considering the compounds volatilization influence in the simultaneous non-ideal phase equilibrium, reaction kinetics, and chemical equilibrium in this system at subcritical conditions is not available in the literature. Furthermore, just a few investigations have replaced alcohol by esters in the kinetic or thermodynamic study for transesterification reaction aiming at not generating water in the reaction medium<sup>17,18,24</sup>. Alves et al.<sup>18</sup> and Ketzer and de Castilhos<sup>24</sup> proposed kinetic studies and modeling of batch transesterification reaction from oleic acid and methyl acetate using heterogeneous catalysts ranging the molar ratio, catalyst concentration, and temperatures below the mixture critical point. However, this kinetic modeling approach<sup>18,24</sup> did not include in their experimental design, variables that demonstrate the influence of compounds' volatilization in the chemical

equilibrium and kinetic rate. Thus, these models were not able to predict variations in FAME yields due to compounds volatilization, mainly as observed in transesterification experiments from FFA with different values of initial reaction volume.

Therefore, this work aimed to propose a model considering the compounds' volatilization influence in the simultaneous non-ideal phase equilibrium, reaction kinetics, and chemical equilibrium for transesterification system from FFA at an autogenous batch reactor, at high pressure and temperature, below the supercritical condition. Moreover, two thermodynamic approaches (Equations of State or Corresponding-State Correlation) and three kinetic approaches (pseudo-homogeneous or heterogeneous mechanism with equilibrium constant consideration or not) were applied, tested, and had their parameters estimated from an experimental data set. Experiments of batch transesterification reaction were performed without water cogeneration from oleic acid with methyl acetate catalyzed by niobium phosphate at autogenous conditions of the liquid-vapor system at high temperature and high pressure, high mass transfer rate at bulk liquid-vapor phases, and VLE condition at the interface. At least, a study of volatilization influence and other experimental variables on the system was carried out.

## **2. Material and methods**

### *2.1. Transesterification experiments*

#### *2.1.1. Materials*

Oleic acid (99%), methyl acetate (Reagent Plus® 99%), heptane (99%), methyl heptadecanoate (internal standard), and standard references for each compound analysis (Oleic Acid AS, Methyl Oleate AS, and Acetic Acid AS) were purchased from Sigma Aldrich (Brazil). Niobium phosphate was gently donated by the Brazilian Company of Metallurgy and Mining (CBMM – Brazil). The solid catalyst was milled and sieved to reduce the average particle size to 300  $\mu\text{m}$  and calcined at 300 °C at a heating rate of 10 °C  $\text{min}^{-1}$  for 2 h. Niobium phosphate characterization can be found in Alves et al.<sup>18</sup> for the same lot received from CBMM.

### 2.1.2. Experimental procedure

To ensure that the experiments for the applied transesterification system were in coexistence region of liquid-vapor, and not at supercritical conditions, they were carried out at temperature and pressure below mixing critical properties,  $T_C^{Mix}$  and  $P_C^{Mix}$ , respectively. Mixing critical properties were calculated according to the pseudocritical approach<sup>9</sup>. For methyl acetate to free fatty acid molar ratio (MeA:FFA) of 2:1, 7:1, and 12:1 the mean values of  $T_C^{Mix}$  and  $P_C^{Mix}$  over reaction extent are respectively [330.02 °C, 520.62 psi], [269.63 °C, 620.38 psi] and [255.69 °C, 643.40 psi]. Thus, experiments for the transesterification reaction of oleic acid with methyl acetate (MeA) were performed at 210 °C, 225 °C, and 240 °C, MeA:FFA of 2:1, 7:1, and 12:1 and initial reaction volume of 100, 250 and 400 mL. All experiments were carried out with a niobium phosphate concentration of 0.0045 g mL<sup>-1</sup>, which ensures a considerably suitable reaction rate for transesterification with methyl acetate<sup>18</sup>. Experimental conditions investigated are shown in Table 1.

**Table 1.** Experimental conditions.

Experiment	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
<b>T. [°C]</b>	210	210	210	225	225	225	240	240	240	225	225
<b>Initial Vol. [mL]</b>	400	400	400	400	400	400	400	400	400	100	250
<b>MeA:FFA molar ratio</b>	2:1	7:1	12:1	2:1	7:1	12:1	2:1	7:1	12:1	7:1	7:1

Reactions were carried out in a batch reactor (PARR 4575) with temperature and stirring control and pressure monitoring. The reaction temperature was controlled by a PID controller with electrical resistance, which was auto-tuned previously with a test reaction at 225 °C and 7:1 MeA:FFA. The agitation influence on the reactive system was previously tested. Stirring rates greater than 400 rpm did not show significant variations in kinetic results, thus, the experiments were performed for an upper rotation of 600 rpm to ensure that kinetics is the process limiting step. The batch reactor was fed with reagents and catalyst, closed, and set to start heating. The initial time was set at the beginning of the heating process and not when the temperature setpoint was reached. Samples were collected through a collecting line at 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, and 240 min, centrifuged and the liquid phase was filtered in a PTFE syringe filter (0.45  $\mu$ m). For Exp. 10 the samples were collected only at 60, 120, 180 and 240 min due to the low initial reaction volume. In the sampling stage, to collect representative samples of the liquid phase, an average volume of 15 mL was collected near the bottom of the

reaction vessel, where the first 8 mL (withdrawal line volume) were discarded to avoid a stagnant medium in the line. All samples, representative and discarded parts had their volumes measured. Temperature and pressure values were recorded every 5 min up to 180 min and afterward, a single value was recorded at 240 min, totalizing 38 record points. The mean experimental error of pressure quantification was measured at  $\pm 1.1\%$ .

### 2.1.3. Analytical quantification

Initially, approximately 200 mg of sample was weighed in a 1 mL volumetric flask and 1 mL of heptane was added by a dispenser. In the same flask was added 100  $\mu\text{L}$  of a 10,000  $\text{mg L}^{-1}$  tricaprin solution in pyridine and 500  $\mu\text{L}$  of a 10,000  $\text{mg L}^{-1}$  methyl heptadecanoate solution in pyridine. This mixture was injected (1  $\mu\text{L}$ ) into a gas chromatograph (Shimadzu GCMS – QP2010) equipped and used with FID detector and the capillary column DB - FFAP (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ). The equipment was programmed for the following temperatures: 120  $^{\circ}\text{C}$  for 1 min, rate of 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  up to 240  $^{\circ}\text{C}$  holding for 13 min. The temperatures of the injector and FID detector were set at 250  $^{\circ}\text{C}$  and 260  $^{\circ}\text{C}$ , respectively. Helium was the carrier gas with a constant linear velocity of 39.1 cm/s at a 20-split ratio.

For the applied transesterification system, the quantification of acetic acid (AAc), FAME and FFA at the reaction liquid phase was done through direct quantification by the internal standard method, as shown in Eq. (1). MeA quantification in the reaction liquid phase was performed by Eq. (2). Relative response factors were determined by injecting analytical solutions of the internal standard, methyl heptadecanoate, and analytical standards for reaction compounds. The mean experimental error of mass fraction quantification was measured at  $\pm 0.4\%$ .

$$z_i^{liq} = \frac{A_i \cdot m_{IS}}{A_{IS} \cdot m_{sample}} \cdot \frac{1}{RRF_{i/IS}} \quad (1)$$

$$z_{MeA}^{liq} = 1 - \sum_i z_i^{liq} \quad (2)$$

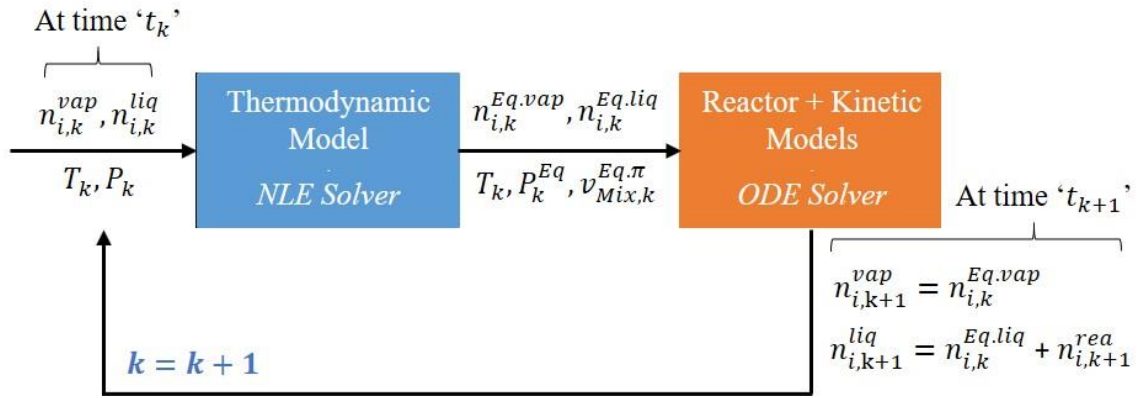
where  $z_i$  is the non-volatile mass fraction [g “ $i$ ”/ g “ $sample$ ”], “ $i$ ” is {AAc, FFA and FAME}, “ $IS$ ” is the reference internal standard of “ $i$ ”,  $A$  is the chromatogram area [unA],  $m$  is the mass in volumetric flask [mg] and  $RRF_{i/IS}$  is the relative response factor for “ $i/IS$ ”.



## 2.2. Modelling of the vapor-liquid system and reaction kinetics

The proposed model was composed of a thermodynamic model and a kinetic model. The equations of the thermodynamic model were mainly based on the isofugacity criterion at the liquid-vapor interface to provide the update of variables such as system pressure and concentrations in liquid and vapor phases. Near to the critical conditions,  $T_C^{Mix}$  and  $P_C^{Mix}$ , Rahmani et al. <sup>25</sup> demonstrated that the liquid-vapor interface presents a diffusive characteristic and it can be considered that local phase equilibrium, the VLE, is established. Due to the system conditions, it was considered that the mass transfer at bulk liquid-vapor phases was high enough to not limit the process. The equations of the kinetic model were mainly based on the reactor material balance and reaction kinetic models to provide the update of component concentrations along the reaction time.

Furthermore, the strategy used for the proposed model resolution can be shown in Figure 1. The initial variables, number of moles of component “*i*” in the vapor and liquid phase ( $n_{i,k}^{vap}$  and  $n_{i,k}^{liq}$ ), temperature ( $T_k$ ) and pressure ( $P_k$ ), were inputs to the thermodynamic model to obtain the mixture molar volume of “ $\pi$ ” phase at equilibrium condition ( $v_{Mix,k}^{Eq.\pi}$ ), the pressure ( $P_k^{Eq}$ ) and the composition of the liquid and vapor phases ( $n_{i,k}^{Eq.vap}$  and  $n_{i,k}^{Eq.liq}$ ) at the time “ $t_k$ ”. With these variables as initial conditions, the reaction kinetic model was integrated over an infinitesimal time interval,  $t_{k+1} = t_k + \Delta t_k$ , established by the integration method obtaining the new concentrations of components due to the “ $\Delta t_k$ ” time course. Since the transesterification reaction occurs only in the liquid phase, the reacted or formed moles of component “*i*” during “ $\Delta t_k$ ” ( $n_{i,k+1}^{rea}$ ) has been added to  $n_{i,k}^{Eq.liq}$  resulting in the number of moles of component “*i*” in the liquid phase at  $t_{k+1}$  ( $n_{i,k+1}^{liq}$ ). At the vapor phase, the number of moles of component “*i*” at  $t_{k+1}$  ( $n_{i,k+1}^{vap}$ ) was considered equal to  $n_{i,k}^{Eq.vap}$ . Finally, the iteration number and variables were updated and the algorithm was repeated.



**Figure 1.** The algorithm used for the proposed model resolution.

### 2.2.1. Thermodynamic modeling

To describe liquid-vapor equilibrium at high pressures and/or near the mixture supercritical point, the “ $\varphi - \varphi$ ” approach with fugacity coefficient calculations is the most appropriate method for isofugacity criterion<sup>26,27</sup>. The proposed general thermodynamic model at the time “ $t_k$ ” is represented by Eqs. (3) – (5). The Eq. (3) represents the isofugacity criterion applied to the component “ $i$ ”. The Eq. (4) represents the mass conservation law of the component “ $i$ ” between the system initial state (initial point) and the system equilibrium state. Eq. (5) represents the physical limitation of the closed system, where the sum of the liquid and vapor phase volumes must be equal to the nominal reactor volume.

$$x_{i,k}^{Eq.vap} \cdot \varphi_{i,k}^{Eq.vap} = x_{i,k}^{Eq.liq} \cdot \varphi_{i,k}^{Eq.liq} \quad i = 1..NC \quad (3)$$

$$n_{i,k}^{Eq.vap} + n_{i,k}^{Eq.liq} = n_{i,k}^{vap} + n_{i,k}^{liq} \quad i = 1..NC \quad (4)$$

$$v_{Mix,k}^{Eq.vap} \cdot \sum_i n_{i,k}^{Eq.vap} + v_{Mix,k}^{Eq.liq} \cdot \sum_i n_{i,k}^{Eq.liq} = V_{Nom} \quad (5)$$

where  $x_{i,k}^{Eq,\pi}$  is the molar fraction of “ $i$ ” in the “ $\pi$ ” phase at equilibrium condition at a time “ $t_k$ ”,  $\varphi_{i,k}^{Eq,\pi}$  is the fugacity coefficient of “ $i$ ” in the “ $\pi$ ” phase at equilibrium condition at the time “ $t_k$ ”,  $v_{Mix,k}^{Eq,\pi}$  is the mixture molar volume of “ $\pi$ ” phase at equilibrium condition at the time “ $t_k$ ” and  $V_{Nom}$  [L] is the nominal reactor volume. The  $\varphi_{i,k}^{Eq,\pi}$  and  $v_{Mix,k}^{Eq,\pi}$  are functions of temperature ( $T_k$ ), pressure ( $P_k$ ) and  $x_{i,k}^{Eq,\pi}$  and their calculations depend on thermodynamic approaches. For

the approaches evaluated in this work (Phase Equilibria from Equations of State and Corresponding-State Correlation), the mathematical developments are presented in the Supporting Information.

To simplify the general thermodynamic model, Eqs. (3)–(5), some pertinent hypotheses for transesterification reactions from FFA at an autogenous batch reactor have been considered:

(a) FFA and FAAE were considered non-volatile under operating conditions and remained only in the liquid phase during reaction time since it was conducted at temperatures lower than 240 °C and autogenous pressures higher than 760 mmHg. Thus, for the applied transesterification system, Eqs. (3) and (4) were considered only for MeA and AAc. Moreover, for FFA = oleic acid and FAAE = methyl oleate (boiling points of 360 °C and 350 °C at 760 mmHg, respectively) this condition has also been confirmed<sup>28</sup>. Zeng, D.; Yang, L.; Fang<sup>28</sup> demonstrated through the phase equilibrium data for a similar system of methanol and C18 methyl esters at supercritical conditions that the experimental values of FFA partition coefficients,  $K_{FFA} = x_{FFA}^{vap}/x_{FFA}^{liq}$ , were equal to zero for temperatures up to 300 °C and pressures up to 8 MPa (1160 psi).

(b) The nominal reactor volume was gauged and considered as the sum of the reactor vessel and derivative spaces (sampling and pressure indication lines). For the applied transesterification system, the nominal reactor volume was experimentally calculated by filling it with water ( $V_{Nom} = 540$  mL).

(c) Due to the similarity between the physicochemical properties of the FFA and FAAE from the same esterification/ transesterification system (like the molar mass, boiling point, molecular geometry, and the same aliphatic chain), the intermolecular interactions “FFA-FAAE” are practically identical to the interactions of these pure compounds. Thus, the binary interaction parameters were attributed to three main interactions: “FFA/FAAE and secondary reagent”, “FFA/FAAE and secondary product” and “secondary product and secondary reagent”. For the applied transesterification system, the second reagent is the MeA, the secondary product is the AAc and FAAE is FAME.

### 2.2.2. Kinetic modeling

The equations of the reaction kinetic model were proposed specifically for the applied transesterification system considering the following assumptions.

(a) The reaction system was carried in batch operation, with sampling effects and variable reaction volume. Although the coexistence of the liquid and vapor phases, the esterification/transesterification reaction occurs only in the liquid phase because FFA, FAME, and solid catalyst are restricted to this phase. Therefore, the reaction volume was considered to be equal to the variable liquid phase volume. Due to the catalyst and molecule characteristics, mainly the niobium phosphate pore diameter, 5 nm<sup>29</sup>, and the calculated FFA molecule diameter, 90.7 nm, the reaction was considered to occur only at the catalyst surface, disregarding the intraparticle diffusion. The model for the batch reactor with variable reaction volume was defined by the system of 4 ordinary differential equations, Eq. (6).

$$\frac{dN_i}{dt} = \nu_i \cdot r \cdot v_{Mix}^{liq} \cdot \sum_i n_i^{liq} \quad i = FFA, FAME, MeA, AAc \quad (6)$$

where  $N_i$  is the total number of moles [mol] of component “ $i$ ” ( $N_i = n_i^{vap} + n_i^{liq}$ ),  $\nu_i$  is the stoichiometric coefficient of component “ $i$ ”,  $r$  is the reaction rate [mol L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>] from transesterification reaction, and the reaction volume was calculated by multiplying the mixture molar volume at liquid phase,  $v_{Mix}^{liq}$ , by the sum of moles of components,  $\sum_i n_i^{liq}$ .

Due to the independent and subsequent resolution strategy of the thermodynamic model and reaction kinetic model over infinitesimal time intervals, Figure 1, it was possible to ensure that moles variations of “ $i$ ” at “ $\Delta t_k$ ” resulting from ODE system integration of Eq. (6),  $\Delta N_i$ , is equal to react moles of component “ $i$ ” at “ $\Delta t_k$ ”,  $n_{i,k+1}^{rea}$ .

(b) The important effects due to sampling were considered through Eq. (7). Thus, at sampling times, all the model variables were calculated and updated due to mass removal from the system. The samples were cooled to standard temperature (~25°C) to stop any thermal effect and then all volume samples were measured and each value was used individually as input to the model.

$$n_{iAS}^{liq} = n_i^{liq} - \frac{V_s \cdot z_{iMod}^{liq}}{MM_i} \sum_i \rho_i \cdot x_i^{Eq.liq} \quad (7)$$

where  $n_{iAS}^{liq}$  [mol] is the number of moles of component “ $i$ ” in the liquid phase after sampling removal,  $V_s$  [cm<sup>3</sup>] is the total sampling volume,  $z_{iMod}^{liq}$  is the predicted mass fraction of component “ $i$ ” at the liquid phase,  $MM_i$  [g mol<sup>-1</sup>] is the molar mass of “ $i$ ” and  $\rho_i$  [g cm<sup>-3</sup>] is the density of “ $i$ ” at standard conditions for temperature and pressure.

(c) The transesterification reaction of oleic acid, a free fatty acid, with methyl acetate forming fatty acid methyl ester and acetic acid, (R.1), is a reversible process, as previously reported<sup>30</sup>.



(d) The effects of temperature and catalyst concentration on kinetic constants were described by an Arrhenius-type function with a linear dependence on catalyst concentration<sup>31</sup>, Eq. (8).

$$k_j = C_{cat} \cdot \exp \left[ \ln(k_0^{Tref})_j - \frac{EA_j}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (8)$$

where  $EA_j$  is the activation energy [kJ mol<sup>-1</sup>],  $\ln(k_0^{Tref})_j$  is the natural logarithm of specific reaction rate,  $k_0^{Tref}$  [L h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> C<sub>cat</sub><sup>-1</sup>], at a reference temperature which is the average temperature of the experiments  $T_{ref} = 498.15$  K, R is the ideal gas constant [kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>],  $C_{cat}$  is the catalyst concentration [g L<sup>-1</sup>], T is the absolute temperature [K].

e) Since the reaction temperature profile was controlled by a PID controller, the calculations of the energy transfer model can be replaced by inputting the actual temperature value to the kinetic model. Temperature profile data throughout the experiments were given as input to the model by linearly interpolating at every time interval of the temperature record.

### 2.2.3. Development of different thermodynamic and kinetic approaches

To obtain a broad study on the system modeling presented in this work, different thermodynamic and kinetic approaches were applied.

To describe the non-ideal behavior of the gas and liquid phases through the fugacity coefficients, two thermodynamic approaches were tested: the phase equilibria from Equations of State (EoS) and Corresponding-State Correlation (CSC). For the EoS approach, the Peng-Robinson equation of state (PR EoS) and the van der Waals mixing rule with two binary interaction parameters (vdW2),  $k_{i,j}$  and  $l_{i,j}$ , were adopted. According to literature<sup>11,32,33</sup>, the combination of PR EoS and vdW2 has a good prediction of VLE for biodiesel production systems at high pressure. For the CSC approach, the theory of the asymmetric mixture presented by Plöcker et al.<sup>34</sup> was adopted. This theory was based on mixing rules presented by Lee and Kesler<sup>35</sup> and on compressibility factor calculations by modification of Benedict-Webb-Rubin equation<sup>36</sup>. For EoS thermodynamic approach, the mathematical developments are presented in the Supporting Information. For CSC thermodynamic approach, the mathematical developments are fully described in the work presented by Plöcker et al.<sup>34</sup>.

To propose the reaction rate equation of transesterification of oleic acid with methyl acetate using niobium phosphate as a heterogeneous catalyst, four different kinetic models (KM) were tested. For the first kinetic model (KM.1), it was considered the pseudo-homogeneous system hypothesis, where the kinetic constant of the forward reaction,  $k_F$ , was estimated and the kinetic constant of the reverse reaction was calculated by its dependence with  $k_F$  and equilibrium constant at “ $T$ ” temperature,  $K_{eq}^T$ . The equilibrium constant was calculated through the thermodynamic correlations using values of standard enthalpy and standard Gibbs energy calculated by Joback’s group-contribution method<sup>37</sup>. The reaction rate for the KM.1 model,  $r_{M,1}$  [mol L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>], is described by Eq. (9). In order to check possible approximation errors due to the use of the  $K_{eq}^T$  calculating method, the second kinetic model (KM.2) also considered the pseudo-homogeneous system hypothesis, however the kinetic constants of forward and reverse reactions,  $k_F$  and  $k_R$  respectively, were independently estimated. The reaction rate for the KM.2 model,  $r_{M,2}$  [mol L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>], is described by Eq. (10). As widely tested for heterogeneous esterification reactions with alcohol by Chaemchueam et al.<sup>38</sup>, the heterogeneous mechanism of Eley-Rideal proved to be the most adequate.

For the third kinetic model (KM.3), the heterogeneous kinetic mechanism of Eley-Rideal assuming the surface reaction as the rate-limiting step was considered. The

adsorption constant,  $K_A$ , the desorption constant,  $K_D$ , and the kinetic constant of the forward reaction,  $k_F$ , were estimated. The kinetic constant of reverse reaction was calculated according to the method used in the KM.1 model. The reaction rate for the KM.3 model,  $r_{M.3}$  [mol L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>], is described by Eq. (11). The fourth kinetic model (KM.4) considered the heterogeneous kinetic mechanism of Eley-Rideal assuming the surface reaction as the rate-limiting step, however, the kinetic constants of forward and reverse reactions,  $k_F$  and  $k_R$  respectively, were independently estimated. The reaction rate for KM.4 model,  $r_{M.4}$  [mol L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>], is described by Eq. (12).

$$r_{M.1} = k_F \cdot \left( C_{FFA} \cdot C_{MeA} - \frac{1}{K_{eq}^T} \cdot C_{AAC} \cdot C_{FAME} \right) \quad (9)$$

$$r_{M.2} = k_F \cdot C_{FFA} \cdot C_{MeA} - k_R \cdot C_{AAC} \cdot C_{FAME} \quad (10)$$

$$r_{M.3} = \frac{k_F \cdot \left( C_{FFA} \cdot C_{MeA} - \frac{K_D}{K_{eq}^T} \cdot C_{AAC} \cdot C_{FAME} \right)}{(1 + K_A \cdot C_{MeA} + K_D \cdot C_{AAC})} \quad (11)$$

$$r_{M.4} = \frac{k_F \cdot C_{FFA} \cdot C_{MeA} - k_R \cdot K_D \cdot C_{AAC} \cdot C_{FAME}}{(1 + K_A \cdot C_{MeA} + K_D \cdot C_{AAC})} \quad (9)$$

where  $k_F$  [L mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>] is the kinetic constant of transesterification reaction in the forward direction,  $C_i$  is the molar concentration [mol L<sup>-1</sup>] of “*i*” and  $K_{eq}^T$  is the equilibrium constant at the “*T*” temperature. The molar concentrations of “*i*”,  $C_i$ , that influence the reaction rates were calculated through Eq. (13).

$$C_i = n_i^{liq} / \left( v_{Mix}^{liq} \cdot \sum_i n_i^{liq} \right) \quad (13)$$

For the KM.3 and KM.4 models, the adsorption and desorption constants,  $K_A$  and  $K_D$  respectively, were described by van't Hoff function<sup>39</sup>, Eq. (14).

$$K_{A/D} = \exp \left[ \ln(K_{A/D}^{Tref}) - \frac{\Delta H_{A/D}}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (14)$$

where  $\Delta H_{A/D}$  is the enthalpy of adsorption/desorption [kJ mol<sup>-1</sup>],  $\ln(K_{A/D}^{Tref})$  is the natural logarithm of specific enthalpy rate,  $K_{A/D}^{Tref}$  [L h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>], at a reference temperature.

At least, a purely kinetic model, without the thermodynamic considerations and without the influence of compounds volatilization at chemical equilibrium and kinetic rates was also tested. For this approach, the system pressure could not be estimated and the mixture molar volume at liquid phase,  $v_{Mix}^{liq}$  [L], was calculated by Eq. (15).

$$v_{Mix}^{liq} = \sum_i x_i^{liq} \cdot (MM_i / \rho_i) \quad (151)$$

where  $x_i^{liq}$  is the molar fraction of “ $i$ ” at liquid phase,  $MM_i$  [g mol<sup>-1</sup>] is the molar mass of “ $i$ ” and  $\rho_i$  [g L<sup>-1</sup>] is the density of “ $i$ ” at standard conditions for temperature and pressure.

### 2.3. Numerical methods

#### 2.3.1. Solutions of thermodynamic and reaction kinetic models

The reaction kinetic model represented by the ODE system, Eq. (6), and its secondary equations were solved through MatLab® built-in routine “*ode15s*” (a variable-step, variable-order solver based on the numerical differentiation formulas of orders 1 to 5). At each time interval “ $k$ ” defined by the ODE solver, the thermodynamic model containing 5 nonlinear equations from Eqs. (3) – (5) and the simplifying hypotheses were solved for the 5 variables ( $x_{MeA,k}^{Eq.vap}$ ,  $x_{ACA,k}^{Eq.vap}$ ,  $x_{MeA,k}^{Eq.liq}$ ,  $x_{ACA,k}^{Eq.liq}$  and  $P_k^{Eq}$ ) using the MatLab® built-in routine “*fsolve*” with the “*trust-region-dogleg*” algorithm method option.

#### 2.3.2. Parameter’s estimation method

For the models with different kinetic and thermodynamic modeling approaches, an optimization method by minimizing an objective function was used to concomitantly estimate the Arrhenius parameters from the reaction kinetic model and the parameters from the thermodynamic model. Therefore, an objective function summing the least-squares of the mass fraction of “ $i$ ” at the liquid phase and system pressure was adopted, Eq. (15). To improve fit quality, the differences between pressures were normalized. Data from experimental conditions shown in Table 1 were used. However, Exp. 5 data was reserved to validate the models and was



not used for the  $F_{Obj}$  minimization. For the purely kinetic model, because it is not able to predict  $P^{Mod}$ , the second term of Eq. (16) was disregarded for the  $F_{Obj}$  calculation.

$$F_{Obj} = \sum_N^{N.exp} \sum_i (z_i^{liq} - z_{iMod}^{liq})^2 + \left( \frac{P^{exp} - P^{Mod}}{P_{Max}^{exp}} \right)^2 \quad (16)$$

where  $z_i^{exp}$  is the experimental mass fraction of component “i” in the liquid phase, and  $z_i^{Mod}$  is the same mass fraction calculated through the model.

The optimization algorithm was composed of stochastic Particle Swarm Optimization (PSO)<sup>40-41</sup> followed by a deterministic algorithm, a MatLab® built-in routine “*lsqnonlin*” with trust-region-reflective algorithm option, that was used for refining the PSO solution. For search limits of estimated parameters, similar values to those proposed by Brondani et. al.<sup>9</sup> to a biodiesel reaction system at high temperatures were adopted, which were between 10 and 180 kJ mol<sup>-1</sup> for  $EA, \Delta H_A$  and  $\Delta H_D$  and between -15 and +15 for  $\ln(k_j^{Tref})$ ,  $\ln(K_A^{Tref})$  and  $\ln(K_D^{Tref})$ . For binary interaction coefficients in the vdW2 mixing rule,  $k_{i,j}$  and  $l_{i,j}$ , search limits were values between -1 and +1 regarding the possibilities of the physical meaning of these parameters<sup>42</sup>. For binary interaction coefficients in the theory of the asymmetric mixture presented by Plöcker et al.<sup>34</sup>,  $k_{i,j}$ , search limits were values between 0.5 and 3.5.

For statistical validation of optimized parameters of the models with different kinetic and thermodynamic modeling approaches, the confidence intervals through elliptical confidence region approximation and the correlation coefficient of all combinations of two parameters were calculated using the MatLab® built-in routine “*nlparci*”. To compare the quality of models, the value of the Akaike information criterion (A.I.C)<sup>43</sup> was calculated. Moreover, to quantify the quality of model fitting, the Root-mean-square deviation was calculated considering only the variable  $x_i$  (RMSE<sub>X</sub>), only the variable  $P/P_{Max}^{exp}$  (RMSE<sub>P</sub>) and both variables (RMSE). The values of RMSE<sub>X</sub> and RMSE<sub>P</sub> represent the quality of the adjustments of thermodynamic and kinetic modeling, respectively.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Models discrimination

Six different combinations of the thermodynamic (EoS, CSC and without volatilization influence) and the kinetic approaches (KM.1, KM.2, KM.3, and KM.4) were evaluated and are shown in Table 2 and named as Model 1, 2, 3, 4, 5 and 6. The Model 6 approach was also used considering  $F_{Obj}$  with only experiments with an initial reaction volume of 400 mL, resulting in Model 6.1. For all seven models, the values of the estimated parameters and their confidence region, the limit condition of parametric correlation coefficients (P.C.C), the RMSE, RMSE<sub>x</sub>, RMSE<sub>p</sub>, and A.I.C values for the applied transesterification system are shown in Table 2.

**Table 2.** Estimated Parameters and Models Comparison.

<i>Approach</i>		<i>Model 1</i>	<i>Model 2</i>	<i>Model 3</i>	<i>Model 4</i>	<i>Model 5</i>	<i>Model 6</i>	<i>Model 6.1</i>
Thermodynamic		EoS	CSC	EoS	EoS	EoS	-	-
	Kinetic	KM.2	KM.2	KM.1	KM.4	KM.3	KM.2	KM.2
<i>Parameters</i>	$EA_F$	93.307 ±	75.697 ±	69.220 ±	125.715 ±	100.600 ±	84.069 ±	83.239 ±
		0.116	0.211	0.897	1.790	2.331	9.963	5.614
	$EA_R$	45.481 ±	32.701 ±	--	20.660 ±	--	63.560 ±	46.301 ±
		0.243	0.009	--	0.194	--	34.315	23.837
	$\Delta H_A$	--	--	--	51.482 ±	122.143 ±	--	--
		--	--	--	2.204	3.665	--	--
	$\Delta H_D$	--	--	--	35.108 ±	11.325 ±	--	--
		--	--	--	1.442	1.616	--	--
	$\ln(k_0^{Tref})_F$	-4.266 ±	-4.425 ±	-4.600 ±	0.654 ±	-3.763 ±	-4.841 ±	-4.834 ±
		0.004	0.001	0.030	0.014	0.026	0.063	0.033
	$\ln(k_0^{Tref})_R$	-1.980 ±	-2.069 ±	--	2.582 ±	--	-2.801 ±	-2.676 ±
		0.009	0.008	--	0.048	--	0.229	0.141
	$\ln(K_A^{Tref})$	--	--	--	3.356 ±	-3.454 ±	--	--
		--	--	--	0.015	0.123	--	--
$\ln(K_D^{Tref})$	--	--	--	0.568 ±	1.535 ±	--	--	
	--	--	--	0.006	0.034	--	--	
$k_{i,j}$	FFA/FAME and AAc	-0.085 ±	0.649 ±	0.068 ±	0.090 ±	0.069 ±	--	--
		0.003	0.002 <sup>(1)</sup>	0.090	0.042	0.087	--	--
	AAc and MeA	-0.130 ±	1.381 ±	-0.155 ±	-0.135 ±	-0.153 ±	--	--
		0.004	0.001 <sup>(1)</sup>	0.066	0.035	0.04	--	--
	FFA/FAME and MeA	-0.189 ±	1.420 ±	-0.181 ±	-0.190 ±	-0.190 ±	--	--
		0.003	0.001 <sup>(1)</sup>	0.013	0.010	0.013	--	--
$l_{i,j}$	FFA/FAME and AAc	-0.467 ±	--	-0.557 ±	-0.469 ±	-0.453 ±	--	--
		0.003	--	0.003	0.036	0.101	--	--
	AAc and MeA	-0.256 ±	--	-0.222 ±	-0.248 ±	-0.291 ±	--	--
		0.001	--	0.178	0.038	0.038	--	--
FFA/FAME and MeA	0.215 ±	--	0.216 ±	0.215 ±	0.213 ±	--	--	
	0.002	--	0.004	0.002	0.003	--	--	
<i>Comparison Tests</i>	$F_{Obj}$	0.2519	0.9563	0.3053	0.2684	0.2888	-- <sup>(2)</sup>	-- <sup>(2)</sup>
	RMSE	0.0249	0.0459	0.0275	0.0253	0.0267	--	--
	RMSE <sub>X</sub>	0.0085	0.0103	0.0146	0.0090	0.0092	0.0196	0.0091
	RMSE <sub>P</sub>	0.0234	0.0447	0.0233	0.0250	0.0251	--	--
	is any (P.C.C > 0.8) ?	NO	NO	NO	YES	YES	NO	NO
	A.I.C	-2606.87	-2174.82	-2547.67	-2578.00	-2557.94	-- <sup>(2)</sup>	-- <sup>(2)</sup>

Obs: <sup>(1)</sup>  $k_{i,j}$  from mixing rules presented by Lee and Kesler (LEE; KESLER, 1975).

<sup>(2)</sup> Due to the discussions previously presented, FObj used is different and their values cannot be compared.

### 3.1.1. Comparison of thermodynamic approaches

First, to determine the most appropriate thermodynamic approach for the applied transesterification system between EoS and CSC, the parameters for Models 1 and 2, respectively, were estimated with the KM.2 option for both. Through the comparison tests present in Table 2, it is observed that Model 1 performed better since the values of  $F_{Obj}$ , RMSE,  $RMSE_X$ , and  $RMSE_P$  were lower than those presented by Model 2. Although there is a significant difference in the number of estimated parameters between Models 1 and 2, the lower AIC value confirms that Model 1 performed better for the applied system. In comparison to Model 1, the values of  $RMSE_X$  and  $RMSE_P$  demonstrate that the greatest prediction failure of Model 2 occurs for determining system pressure, that is, approach CSC was not efficient in predicting the applied system volatilization. This large difference between  $RMSE_P$  values is mainly because the mixing rules (vdW2) used in the EoS approach contain the binary interaction parameter,  $l_{i,j}$ , that adds a correction to the van der Waals coefficient of the mixture,  $b_{Mix}$  (which represents the molecular volume and consequently the mixture molar volume of the phases), thus providing more consistent estimates for the  $v_{Mix,k}^{Eq.\pi}$  at Eq. (5). Therefore, among the thermodynamic approaches tested in Models 1 and 2, the EoS approach proved to be the most appropriate to describe the ELV and the volatilization of the applied transesterification system.

### 3.1.2. Comparison of kinetic approaches

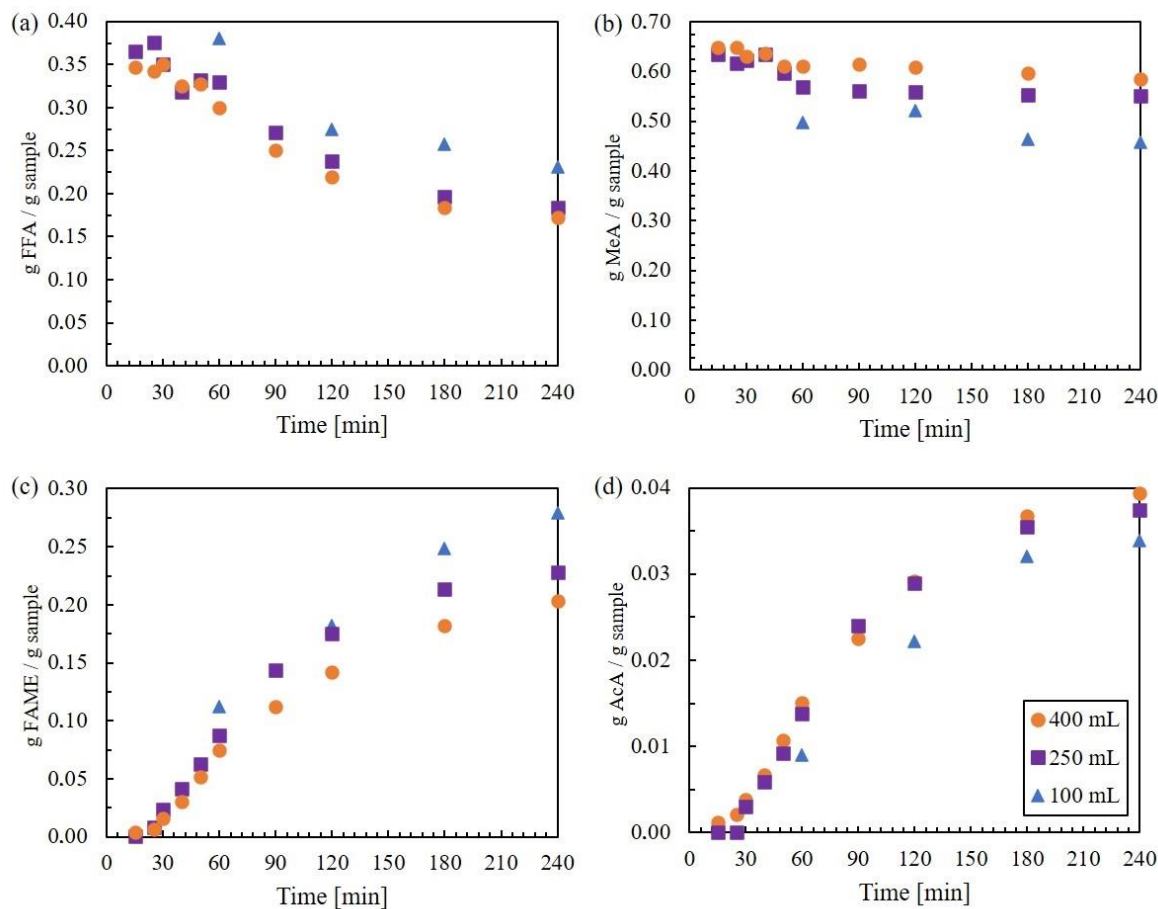
The study of the most appropriate kinetic approach continued by setting the EoS approach and varying the kinetic modes, thus comparing the results of Models 1, 3, 4, and 5. These results are shown in Table 2. Although Models 4 and 5 have low values of  $F_{Obj}$  and RMSE, the kinetic hypothesis of the heterogeneous reaction mechanism, present in KM.3 and KM.4, leads to estimating parameters with high values of parametric correlation coefficients ( $P.C.C > 0.8$ ), indicating that these models may present excessive parameterization and an unnecessary hypothesis of a heterogeneous mechanism at the reaction conditions carried out in this work. For similar heterogeneous esterification/transesterification systems of oleic acid, Ilgen<sup>44</sup> and Ketzer and de Castilhos<sup>24</sup> showed that pseudo-homogeneous and Eley-Rideal models presented very similar predictive capacities from experimental data. This similarity of predicted values from both models indicated that the equilibrium constants of adsorption and

desorption steps were practically zero and, therefore, the chemical reaction was the rate-controlling step. In the present work, besides the high parametric correlation in Models 4 and 5 (with Eley-Rideal models), the rate-controlling step was also checked through the Sherwood number ( $Sh$ ). It was calculated to determine the process limiting phenomena using Frössling's equation as presented by Brondani et al. <sup>9</sup>. Through the values of mass transfer coefficient,  $k_c$ , with order of magnitude O.M =  $10^9$  [dm/h] and the maximum order of magnitude of kinetic constants along the reaction, O.M =  $10^{-1}$  [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>], it was concluded that chemical reaction is the rate-controlling step and a pseudo-homogeneous kinetic model would be the most appropriate one to describe the reaction mechanism.

Regarding pseudo-homogeneous kinetic models (KM.1 and KM.2), Models 1 and 3 presented good fitting to experimental data and low parametric correlation (P.C.C < 0.8), however, according to the A.I.C values, Model 1 presented the lowest A.I.C value and consequently the best performance. This disadvantage of the KM.1 approach is mainly associated with intrinsic error due to the need to use empirical correlations to estimate the values of  $g_i^\circ$ ,  $h_i^\circ$  and  $C_{p,i}$  during the  $K_{eq}^T$  calculation for KM.1 model. Therefore, among the kinetic approaches tested in Models 1, 3, 4, and 5 the KM.2 approach (pseudo-homogeneous hypothesis with the kinetic constants of forward and reverse reactions) proved to be the most appropriate to describe the applied transesterification system.

### 3.1.3. The relevance of compounds volatilization in the model fitting

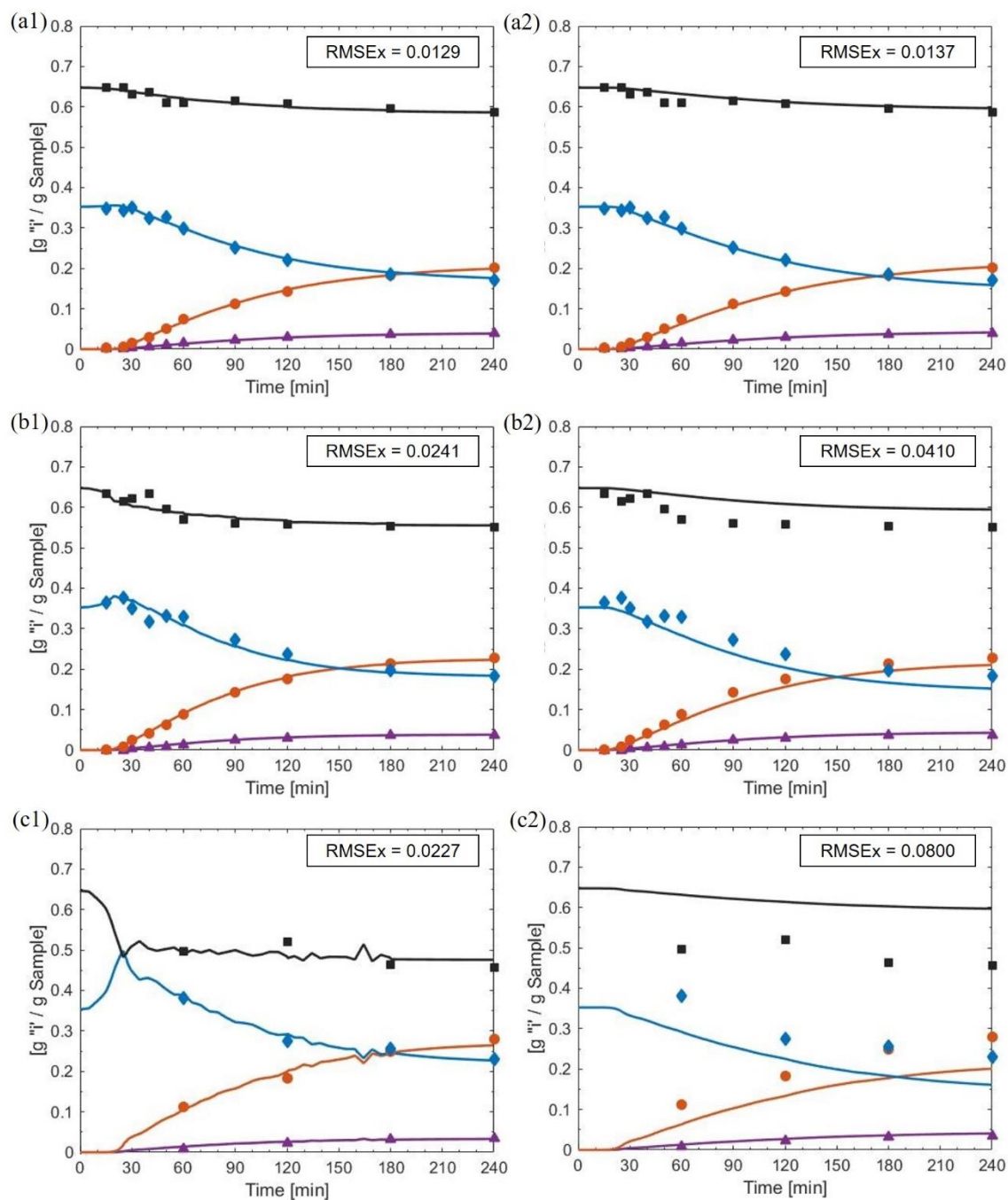
The initial reaction volume was drastically varied between 400, 250 and 100 mL (Exp.5, 11 and 10, respectively), to increase the headspace and check if this change influences the transport of a higher number of components (MeA and AAc) to the vapor phase, shifting the chemical equilibrium and kinetic rates. Figure 2 depicts the experimental mass fractions of transesterification reaction compounds at the same temperature, same excess reagent molar ratio, and different initial volumes. It is observed by significant changes in the behavior of the component in Figure 2, that the reaction conversion depends on the initial reaction volume. For the FAME mass fraction at 240 min, values of 0.2790, 0.2285, and 0.2029 were obtained for the initial volume of 100, 250, and 400 mL, respectively. Furthermore, since the measured mean experimental error of mass fraction quantification is low ( $\pm 0.4\%$ ), it is confirmed that the difference between the mass fraction profiles, mainly those observed in Figure 2, is significant.



**Figure 2.** Experimental compounds mass fraction of transesterification reaction versus time at 7:1 molar ratio (MeA:FFA), 225 °C, 2 wt% catalyst concentration and initial volume of 100 (▲), 250 (■) and 400 mL (●). (a) FFA; (b) MeA; (c) FAME; (d) AcA.

To ensure that this important difference at Exp. 5, 10, and 11 (Figure 2) is caused by the compounds volatilization in the reaction system, a purely kinetic model (Model 6) was tested and compared with Model 1. These results are shown in Table 2. The approach adopted in Model 6 considered that the presence of the vapor phase is irrelevant and there is no influence of compounds volatilization at chemical equilibrium and kinetic rates. The reaction system simulated from Models 1 and 6 and the  $RMSE_X$  values for Exp. 5, 10, and 11 can be seen in Figure 3. In contrast to Model 1, it is observed that Model 6 was unable to predict with quality the compound behaviors for these experimental conditions, mainly not predicting the increase in FAME yield caused when there is a decrease in the initial reaction volume or the MeA mass fraction decrease due to volatilization. Besides, the purely kinetic model (Model 6) predicts a practically zero change in compound behaviors between these experimental conditions, which is due solely to the particularities of the different temperature profiles and sampling. Simulating

the same experimental conditions as Exp. 5, 10, and 11, but for the specific case where there is the same heating profile and no sampling ( $V_s = 0$ ), Model 6 predicts the same mass fraction values (for FFA, MeA, FAME, and AAc) over the reaction time regardless of initial volume fed into the batch reactor. Therefore, Model 6 type approaches (without the influence of compounds volatilization by thermodynamic considerations) will only present a good predictive quality restricted to experiments/simulations where the compounds volatilization is similar or the initial volume is the same, regardless of the experimental conditions. Once this occurs, the influence of compounds volatilization over the chemical equilibrium and kinetic rates will be constant among the experiments and can be disregarded during the system modeling.



**Figure 3.** Experimental (point) and predicted (lines) mass fractions of components “*i*” (*FFA* ( $\diamond$ ,—), *MeA* ( $\blacksquare$ ,—), *FAME* ( $\bullet$ ,—) and *AAc* ( $\blacktriangle$ ,—)) versus time at 7:1 molar ratio (MeA:FFA), 225 °C, 2 wt% catalyst concentration and initial volume of (a) 400 mL; (b) 250 mL; (c) 100 mL. The Model 1 was used at left-hand column (#1) and the Model 6 was used at right-hand column (#2).



For batch esterification/ transesterification experiments that do not vary the initial ratio of reaction volume/headspace, Model 6 type approaches will present a good fit, as has been extensively studied and modeled for several combinations of free fatty acids and alcohols or esters in the literature<sup>18,21,24,45-49</sup>, or as demonstrated by the good  $RMSE_X$  value obtained in Model 6.1 (Table 2). Thus, the prediction error for Model 6 type approaches will only be evident if it is used in an extrapolation of its experimental variables range that will influence the compounds volatilization, for example, if its estimated parameters were used for a scale-up process or experiments with a different initial ratio of reaction volume/headspace.

### *3.2. Auxiliary hypotheses evaluation on the quality of model fitting*

As previously established, for the applied transesterification system and among the tested model approaches, Model 1 presents the best fit to the experimental data, therefore, it will be used throughout this work as a basis for discussions, comparisons and simulations.

As the proposed modeling in this work presents some non-usual auxiliary hypotheses that require major mathematical and computational efforts to be used, they were evaluated according to their benefits to the quality of model fitting. The auxiliary hypotheses evaluated were: 1) the sampling effects; 2) the actual temperature profile and 3) volume at the liquid phase as a function of temperature and liquid molar fraction. To evaluate this relevance, the mass fractions and the system pressure at experimental conditions were simulated using Model 1 with its estimated parameters and considering some antagonistic hypotheses (AH). These hypotheses were: AH1) no sampling effects, without Eq. (7); AH2) a generic fitting to the temperature data; AH3.1) volume at liquid phase being the molar mean of the densities of the pure components at  $T_{Amb} = 25\text{ }^\circ\text{C}$  and AH3.2) constant liquid phase volume. The values of  $RMSE$ ,  $RMSE_X$ , and  $RMSE_P$  for Model 1 proposed in this work without and with each antagonistic hypothesis are shown in Table 3. As can be seen through the  $RMSE$  values for Model 1 with any antagonistic hypothesis, it can be pointed out that all auxiliary hypotheses were relevant to ensure the good quality of model fitting. If any auxiliary hypotheses would be neglected, larger relative errors would be obtained mainly without the sampling hypothesis (with a 280% increase in the prediction error). Nevertheless, in such cases,  $RMSE$  values would be relatively low and could cover up estimated parameters that would not be representative of the real reaction system and would incorporate this modeling error into their values.

**Table 3.** RMSE, RMSE<sub>X</sub> and RMSE<sub>P</sub> values for the complete Model 1 and with its antagonistic hypotheses.

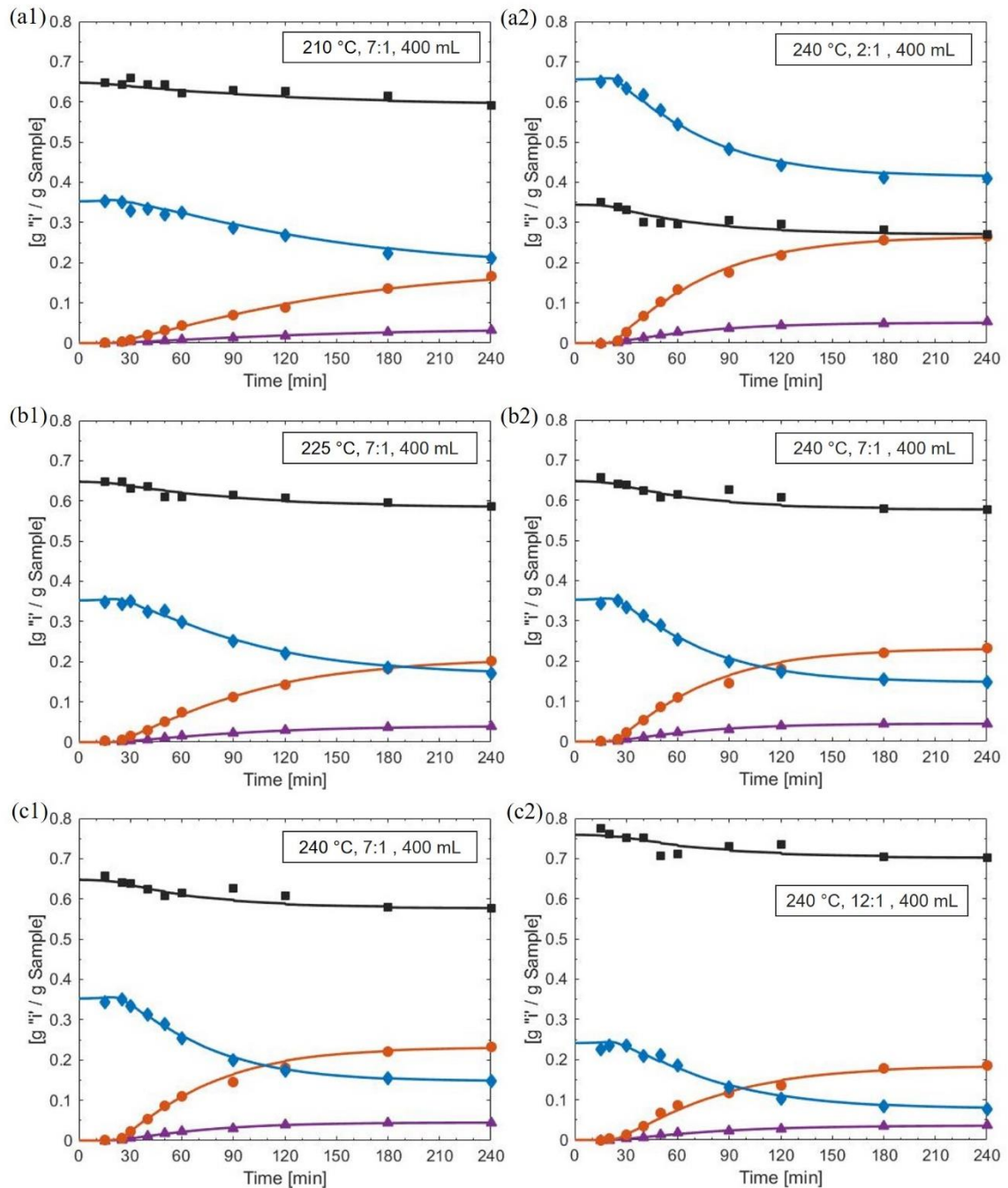
Antagonistic Hypotheses	RMSE	RMSE <sub>X</sub>	RMSE <sub>P</sub>
Model 1 (Normal Model)	0.0249	0.0085	0.0234
AH1: Without sampling	0.0698 (+ 280%)	0.0355 (+ 418%)	0.0601 (+ 257%)
AH2: With generic T Data	0.0553 (+ 222%)	0.0086 (+ 101%)	0.0547 (+ 233%)
AH3.1: V <sub>Rea</sub> = f( $\rho$ T <sub>Amb</sub> )	0.0354 (+ 142%)	0.0205 (+ 240%)	0.0289 (+ 123%)
AH3.2: V <sub>Rea</sub> constant	0.0302 (+ 121%)	0.0127 (+ 150%)	0.0274 (+ 117%)

Obs: In brackets: The increase in error compared to Model 1.

### 3.3. Influence of compound volatilization and other variables on the applied transesterification system

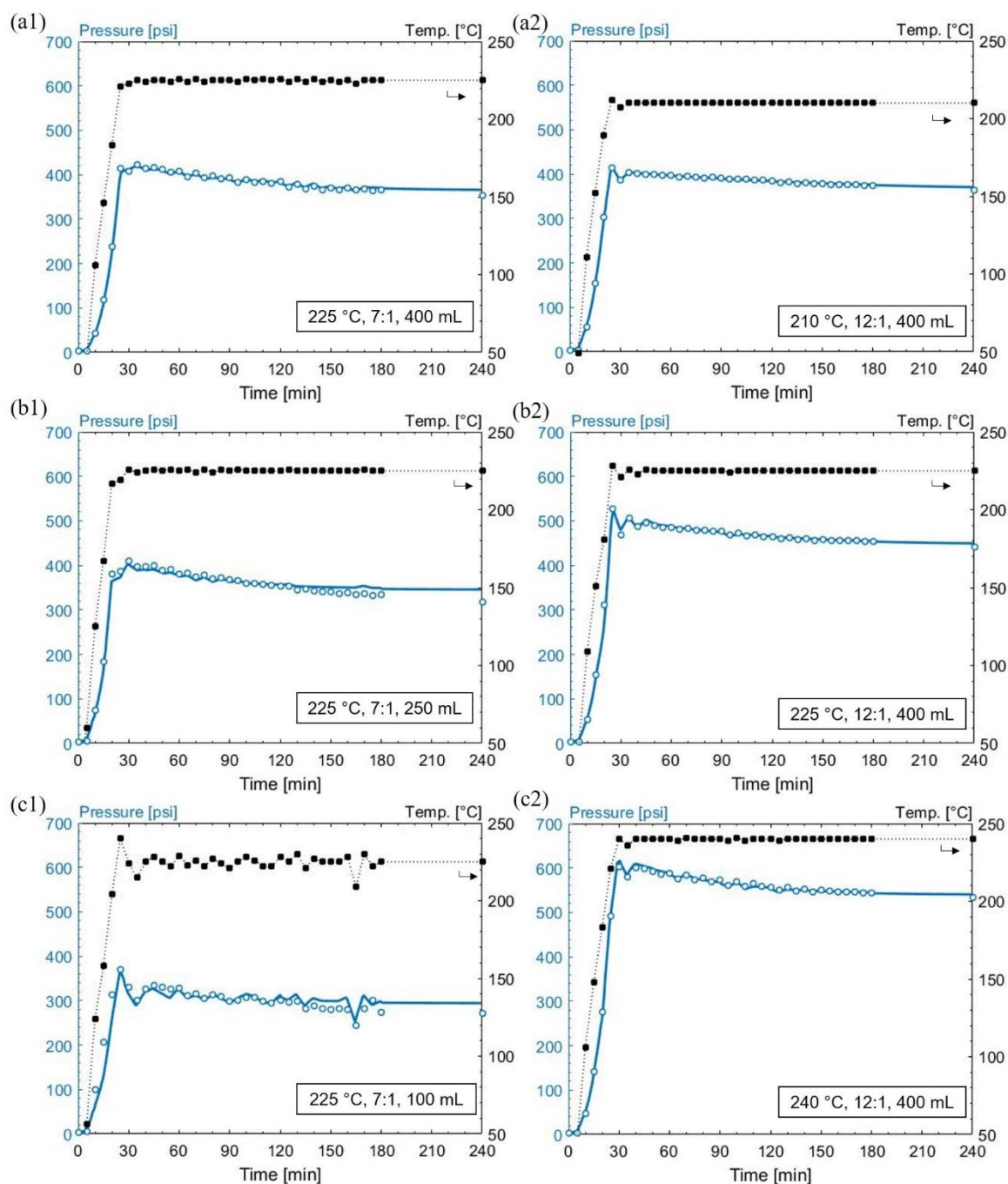
To evaluate the influence of experimental variables (temperature and MeA:FFA) on the kinetics of the applied transesterification system, the experimental and calculated mass fractions of transesterification compounds were plotted in Figure 4. For the influence of initial reaction volume, the results were shown in Figure 3 (left-hand column). With increasing temperature set-point, higher reaction rates were achieved as can be observed by comparing the FAME and FFA content profiles for the different temperature conditions in Figure 4 (left-hand column). Regarding molar ratio influence (MeA:FFA), Figure 4 (right-hand column), the increase of MeA molar excess made the dilution effect more evident than the effect of shifting in chemical equilibrium. As a result, reagents mass fractions and reaction rates were decreased, leading to lower production rates and FAME mass fractions. Similar behaviors of temperature and molar ratio influence were also reported for esterification/transesterification reactions<sup>17,18,24,50,51</sup>. Moreover, it is observed in Figure 3 (left-hand column) that with the increase of the headspace (decrease of the initial reaction volume), higher reaction rates were achieved. The volatilization influences the reaction rates since it causes an enrichment of  $C_{FFA}$  and  $C_{FAME}$  and a decrease of  $C_{MeA}$  and  $C_{AAC}$  in liquid phase. While the products concentrations are lower than the reagents concentration ( $C_{products} < C_{reagents}$ ), the volatilization causes a higher relative variation ( $\Delta C_i/C_i$ ) of the products than of the reagents. That is, the volatilization causes a lower relative enrichment of  $C_{FAME}$  than  $C_{FFA}$  and a higher relative decrease of  $C_{AAC}$  than  $C_{MeA}$ . Consequently, the greater this relative effect, the greater will be the increase of the relative reaction rates ( $r_{forward}/r_{reverse}$ ) and global reaction rate. This enrichment effect is also seen

through the elevation formed in the FFA profile during the first minutes because as the reaction has not yet advanced, the change in molar fraction profiles is due solely to this effect. Thus, the greater this initial elevation, the more evident is the relative moles volatilized, as well shown in Figure 3(c1). Also, it can be verified that predicted profiles from Model 1 are in good agreement with the experimental data, mainly with the Exp. 5 data, Figure 4(b1), which was not used in parameters optimization and was reserved for validation.



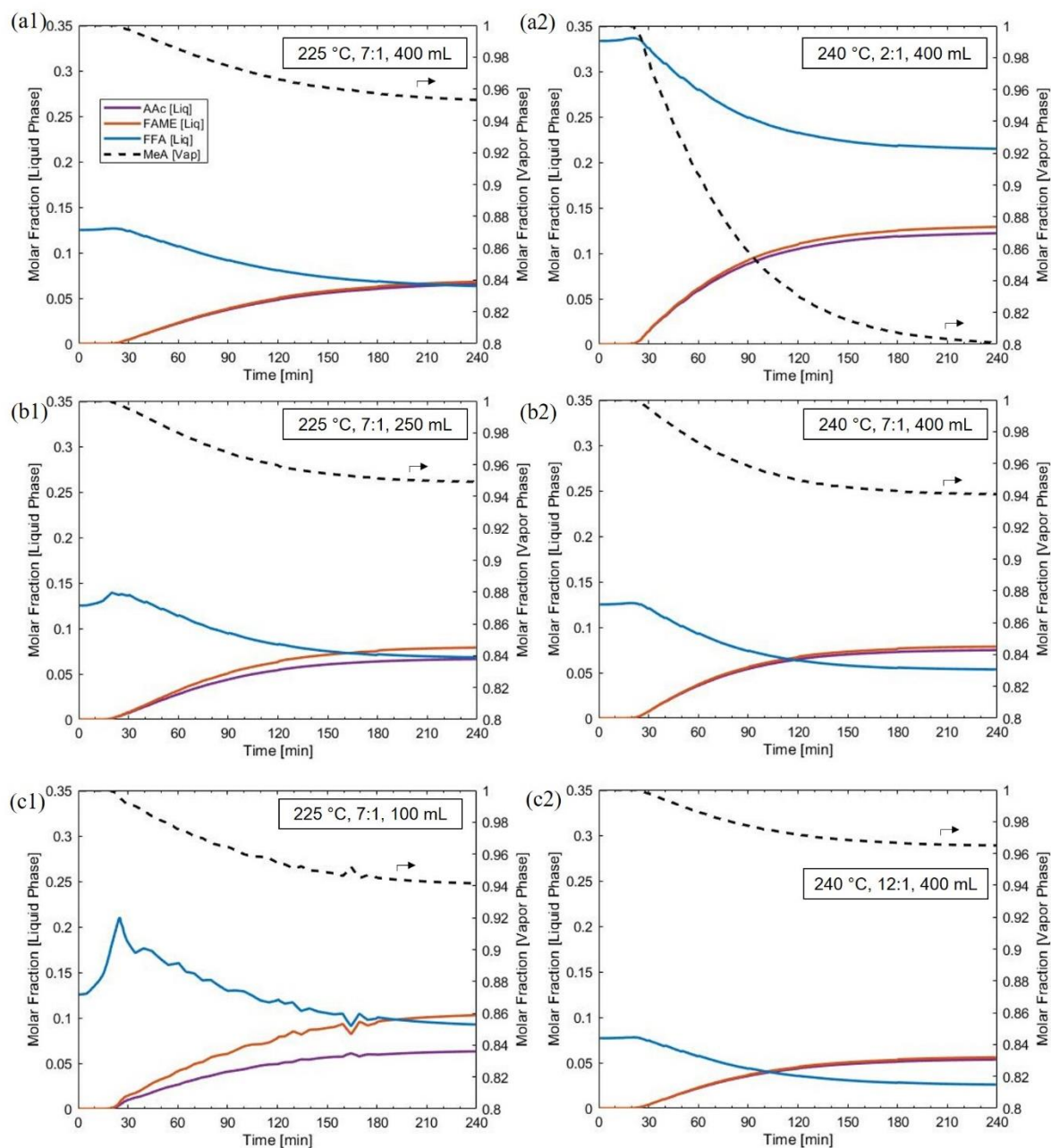
**Figure 4.** Experimental (point) and predicted (lines) mass fractions of components “ $i$ ” (FFA ( $\diamond$ ,—), MeA ( $\blacksquare$ ,—), FAME ( $\bullet$ ,—) and AAc ( $\blacktriangle$ ,—)) versus reaction time with 2 wt% catalyst concentration, initial volume of 400 mL and at different temperatures and MeA:FFA molar ratios. The Exp. 5 (b1) was the model validation plot.

The most direct skill that a model considering the influence of compounds volatilization presented is the prediction of system pressure. Figure 5 depicts experimental and calculated pressure over the reaction time and temperature profile in different experimental conditions (Exp. 1 - 11). As can be seen from the pressure profiles in Figure 5, with the increase in temperature setpoint, MeA excess, and initial reaction volume, the system reached higher pressure values. Also, it can be observed that Model 1 demonstrated good prediction for the system pressure, mainly for Exp. 5 (reserved for validation), Figure 5(b1), predicting with precision the system autogenous variations and the system sensitivity to sampling and small temperature variations.



**Figure 5.** Experimental (point) and predicted (lines) pressure ( $\circ$ ,—), and temperature ( $\blacksquare$ ) profile versus reaction time with 2 wt% catalyst concentration, at different temperatures, MeA:FFA molar ratios and initial volume. Temperature data were linked for better visualization. The Exp. 5 (b1) was the model validation plot.

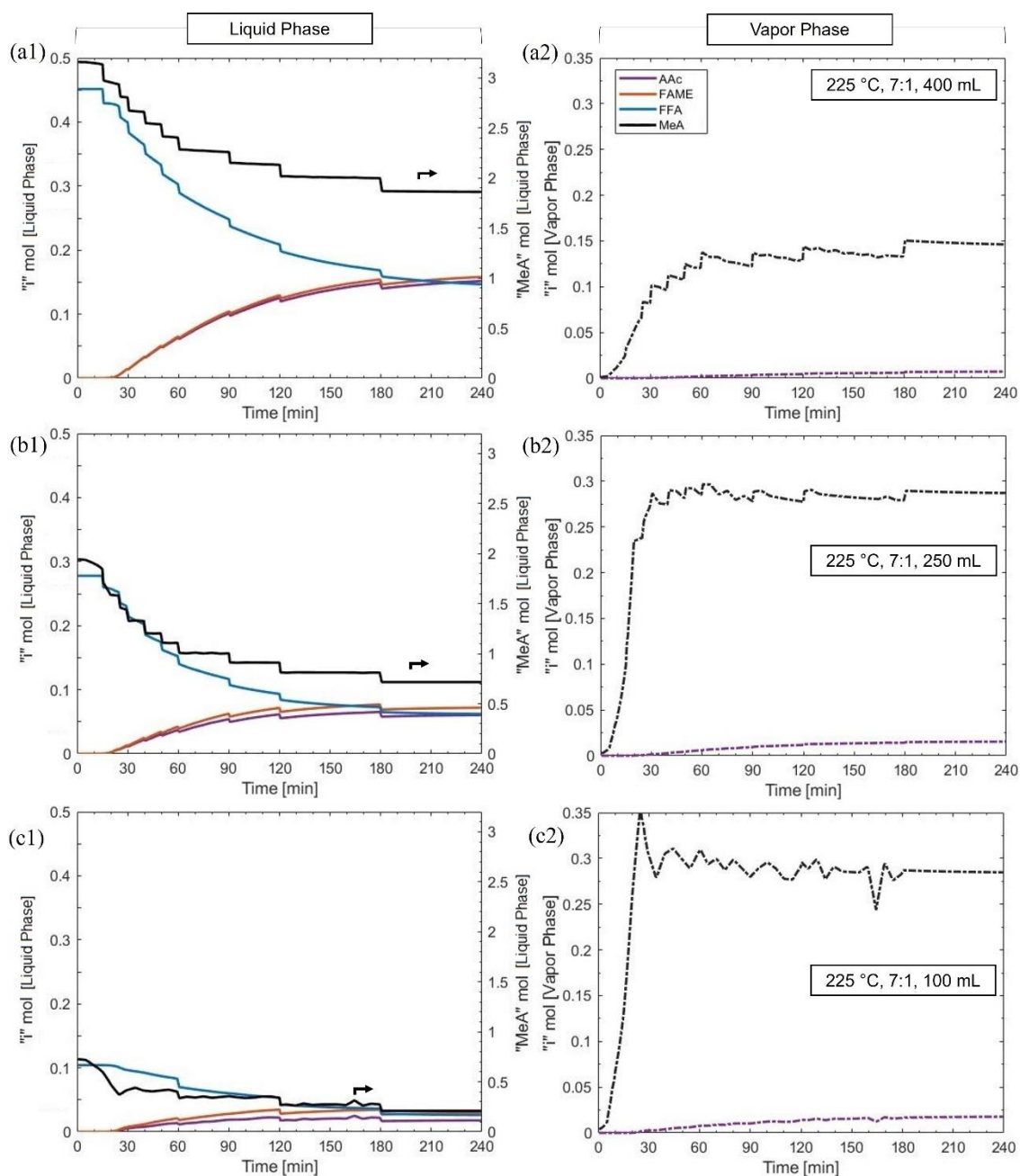
Another important skill of Model 1 is the prediction of the molar fractions at liquid and vapor phases, thus allowing the thermodynamic and kinetic effects to be simultaneously observed. The molar fractions at the liquid and vapor phases for the applied transesterification were predicted by Model 1 and can be seen in Figure 6. The profiles of  $x_{MeA}^{liq}$  and  $x_{AAc}^{vap}$  has been omitted from Figure 6 for better graphic visualization and can be related to the complementary molar fractions of their respective phases. Analyzing the variables that influence vapor phase composition, it can be observed that with the increase of molar ratio there is an enrichment in the vapor MeA composition. By increasing the experimental temperature setpoint or the initial reaction volume, it is observed that there is an enrichment in the vapor AAc composition, as observed by the decrease in the  $x_{MeA}^{vap}$  profile.



**Figure 6.** Predicted molar fractions in both phases versus reaction time with 2 wt% catalyst concentration, at different temperatures, MeA:FFA molar ratios and initial volumes. Components “i”: *FFA Liq* (—), *MeA Vap* (---), *FAME Liq* (—) and *AAc Liq* (—).



Moreover, by the applied transesterification stoichiometry, for each mole formed of FAME, there is the co-formation of one mole of AAc. Therefore, since FAME is considered non-volatile under the experimental conditions employed<sup>28</sup>, the difference between  $x_{FAME}^{liq}$  and  $x_{AAc}^{liq}$  profiles at Figure 6 is related to the relative volatilized amount of AAc and consequently is also related to the total relative volatilized. To better evaluate the vaporization effect on the kinetic experiments, the calculated number of moles of compounds in both phases for Exp. 5, 10 and 11 are shown in Figure 7. The steps presented in Figure 7 are resulting from sampling effects. Thus, it is possible to observe that, for experiments with a high initial ratio of reaction volume/headspace and consequent high amount of initial moles, the relative volatilization effect is low and practically constant regardless of the variation of temperature and molar ratio (MeA:FFA), which confirms the results discussed in the 3.1.3 section. For the experiments with initial volume variation in Figure 6 (left-hand column), it is evident that the lower the initial ratio of reaction volume/headspace, the greater the relative influence of volatilization on the system, especially on the concentration of components in the liquid phase. Calculating  $K_{eq} = (x_{FAME}^{liq} \cdot x_{AAc}^{liq}) / (x_{FFA}^{liq} \cdot x_{MeA}^{liq})$  at 240 min for Exp.5 (225°C, 7:1, 400 mL) and Exp.10 (225°C, 7:1, 100 mL), the values of 0.0878 and 0.0946 are obtained, respectively. This indicates that in addition to volatilization effects influencing kinetic rates, its effects also influence chemical equilibrium and should be considered in reaction systems like the transesterification system applied in this work.



**Figure 7.** Predicted moles in both phases versus reaction time with 2 wt% catalyst concentration, at 7:1 molar ratio (MeA:FFA), 225 °C, 2 wt% catalyst concentration and initial volume of (a) 400 mL; (b) 250 mL; (c) 100 mL. Liquid phase at left-hand column and vapor phase at right-hand column. Components “*i*”: *FFA*, *MeA*, *FAME* and *AAc*.

#### 4. Conclusions

In this work, a model considering the compounds volatilization influence in the simultaneous non-ideal phase equilibrium, reaction kinetics, and chemical equilibrium for transesterification reactions from FFA at an autogenous batch reactor at high pressure and temperature was developed. Different kinetic and thermodynamic modeling approaches were applied, tested, and had their parameters estimated for batch transesterification reaction from oleic acid with methyl acetate catalyzed by niobium phosphate at autogenous conditions. For the applied transesterification, Model 1 (EoS approach + pseudo homogeneous) was the most appropriate to describe the system. The adopted hypothesis of volatilization influence and the other auxiliary model hypotheses (the sampling effects; the actual temperature profile, and the volume at liquid phase as a function of temperature and liquid molar fraction) were evaluated and proved to be necessary to ensure a good model fitting. Finally, a study of volatilization influence on the system was carried and proves that this effect has a significant influence on the kinetic rates and the chemical equilibrium for the applied transesterification system. Moreover, its effect should be considered/evaluated mainly for experiments with a different initial ratio of reaction volume/headspace or scale-up process.

#### Acknowledgments

The authors wish to thank CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for scholarships, to CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) for niobium phosphate supply and to CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for financial support (404675/2013-1).

#### Supporting Information

The calculations developed by EoS thermodynamic approach, the constants, and the references used.

The calculations development of equilibrium constant at “ $T$ ” temperature,  $K_{eq}^T$ .

Parametric correlation coefficients for Models 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 6.1.

## References

- (1) Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F. Techno-Economic Study of Different Alternatives for Biodiesel Production. *Fuel Process. Technol.* 2008, 89 (8), 740–748. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.01.007>.
- (2) Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho Jr., J. A. Glycerol: Production, Consumption, Prices, Characterization and New Trends in Combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013, 27, 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>.
- (3) Bohórquez, W. F.; Osorio-Pascuas, O. M.; Santaella, M. A.; Orjuela, A. Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Kinetics in the Production of Triethyl Citrate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59 (43), 19203–19211. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03690>.
- (4) Alegría, A.; Cuellar, J. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by 4-Dodecylbenzenesulfonic Acid. *Appl. Catal. B Environ.* 2015, 179, 530–541. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.057>.
- (5) Neumann, K.; Werth, K.; Martín, A.; Górak, A. Biodiesel Production from Waste Cooking Oils through Esterification: Catalyst Screening, Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016, 107, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.11.008>.
- (6) Brondani, L. N.; Ribeiro, J. S.; Castilhos, F. A New Kinetic Model for Simultaneous Interesterification and Esterification Reactions from Methyl Acetate and Highly Acidic Oil. *Renew. Energy* 2020, 156, 579–590. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.063>.
- (7) Marx, S. Glycerol-Free Biodiesel Production through Transesterification: A Review. *Fuel Process. Technol.* 2016, 151, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.033>.

- (8) Qi, J.; Christopher, P. Atomically Dispersed Rh Active Sites on Oxide Supports with Controlled Acidity for Gas-Phase Halide-Free Methanol Carbonylation to Acetic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58 (28), 12632–12641. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02289>.
- (9) Brondani, L. N.; Simoes, S. S.; Celante, D.; Castilhos, F. Kinetic Modeling of Supercritical Interesterification with Heterogeneous Catalyst to Produce Methyl Esters Considering Degradation Effects. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58 (2), 816–827. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04715>.
- (10) Nunes, A. L. B.; Castilhos, F. Chemical Interesterification of Soybean Oil and Methyl Acetate to FAME Using CaO as Catalyst. *Fuel* 2020, 267, 117264. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117264>.
- (11) Fang, T.; Shimoyama, Y.; Abeta, T.; Iwai, Y.; Sasaki, M.; Goto, M. Phase Equilibria for the Mixtures of Supercritical Methanol+C18 Methyl Esters and Supercritical Methanol+ $\alpha$ -Tocopherol. *J. Supercrit. Fluids* 2008, 47 (2), 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.07.020>.
- (12) Albuquerque, A. A.; Ng, F. T. T.; Danielski, L.; Stragevitch, L. Phase Equilibrium Modeling in Biodiesel Production by Reactive Distillation. *Fuel* 2020, 271, 117688. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117688>.
- (13) Arce, P. F.; Vieira, N. F.; Igarashi, E. M. S. Thermodynamic Modeling and Simulation of Biodiesel Systems at Supercritical Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57 (2), 751–767. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04195>.
- (14) Shimoyama, Y.; Iwai, Y.; Abeta, T.; Arai, Y. Measurement and Correlation of Vapor–Liquid Equilibria for Ethanol+ethyl Laurate and Ethanol+ethyl Myristate Systems near Critical Temperature of Ethanol. *Fluid Phase Equilib.* 2008, 264 (1–2), 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.11.014>.

- (15) Alenezi, R.; Leeke, G. A.; Winterbottom, J. M.; Santos, R. C. D.; Khan, A. R. Esterification Kinetics of Free Fatty Acids with Supercritical Methanol for Biodiesel Production. *Energy Convers. Manag.* 2010, 51 (5), 1055–1059. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.009>.
- (16) Pinnarat, T.; Savage, P. E. Noncatalytic Esterification of Oleic Acid in Ethanol. *J. Supercrit. Fluids* 2010, 53 (1–3), 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.02.008>.
- (17) Alessio, C.; Ribeiro, J. S.; Celante, D.; Brondani, L.; Castilhos, F. Kinetics of Methyl Esters Production with Dimethyl Carbonate over Niobium Phosphate. *Energy Convers. Manag.* 2017, 151. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.010>.
- (18) Alves, M. AL; Pinheiro, N. S.; Brondani, L. N.; Celante, D.; Ketzer, F.; Castilhos, F. Assessment of Niobium Phosphate as Heterogeneous Catalyst in Esterification with Methyl Acetate. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019, jctb.6124. <https://doi.org/10.1002/jctb.6124>.
- (19) Zhang, J.; Liu, J.; Huang, X.; Choi, S.; Zhu, R.; Tang, S.; Bond, J. Q.; Tavlarides, L. L. Heterogeneous Catalytic Esterification of Oleic Acid under Sub/Supercritical Methanol over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Fuel* 2020, 268, 117359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117359>.
- (20) Kanda, L. R. S.; Corazza, M. L.; Zatta, L.; Wypych, F. Kinetics Evaluation of the Ethyl Esterification of Long Chain Fatty Acids Using Commercial Montmorillonite K10 as Catalyst. *Fuel* 2017, 193, 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.055>.
- (21) José, E.; Paiva, M. De; Lúcio, M.; Rita, M.; Wärnå, J.; Yu, D.; Wypych, F.; Salmi, T. Bioresource Technology Influence of Two Different Alcohols in the Esterification of Fatty Acids over Layered Zinc Stearate / Palmitate. 2015, 193, 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.079>.

- (22) Song, C.; Qi, Y.; Deng, T.; Hou, X.; Qin, Z. Kinetic Model for the Esterification of Oleic Acid Catalyzed by Zinc Acetate in Subcritical Methanol. *Renew. Energy* 2010, 35 (3), 625–628. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.08.004>.
- (23) Banchemo, M.; Gozzelino, G. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Catalyzed Kinetics of Fatty Acids Esterification for Reactive Distillation Process Simulation. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015, 100, 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.043>.
- (24) Ketzer, F.; de Castilhos, F. An Assessment on Kinetic Modeling of Esterification Reaction from Oleic Acid and Methyl Acetate over USY Zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2021, 314, 110890. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110890>.
- (25) Rahmani, F.; Weathers, T.; Hosangadi, A.; Chiew, Y. C. A Non-Equilibrium Molecular Dynamics Study of Subcritical, Supercritical and Transcritical Mixing of Liquid-Gas Systems. *Chem. Eng. Sci.* 2020, 214, 115424. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115424>.
- (26) Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed.; McGraw-Hill, 2001. <https://doi.org/10.1036/0070116822>.
- (27) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed.; Prentice-Hall, 1999.
- (28) ZENG, D.; YANG, L.; FANG, T. Process Optimization, Kinetic and Thermodynamic Studies on Biodiesel Production by Supercritical Methanol Transesterification with CH<sub>3</sub>ONa Catalyst. *Fuel* 2017, 203, 739–748.
- (29) Bassan, I. A. L.; Nascimento, D. R.; San Gil, R. A. S.; Da Silva, M. I. P.; Moreira, C. R.; Gonzalez, W. A.; Faro, A. C.; Onfroy, T.; Lachter, E. R. Esterification of Fatty Acids with Alcohols over Niobium Phosphate. *Fuel Process. Technol.* 2013, 106, 619–624. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.054>.

- (30) Saka, S.; Isayama, Y.; Ilham, Z.; Jiayu, X. New Process for Catalyst-Free Biodiesel Production Using Subcritical Acetic Acid and Supercritical Methanol. *Fuel* 2010, 89 (7), 1442–1446. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.018>.
- (31) Agarwal, A. K.; Brisk, M. L. Sequential Experimental Design for Precise Parameter Estimation. 1. Use of Reparameterization. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24 (1), 203–207. <https://doi.org/10.1021/i200028a034>.
- (32) Glišić, S.; Montoya, O.; Orlović, A.; Skala, D. Vapor-Liquid Equilibria of Triglycerides-Methanol Mixtures and Their Influence on the Biodiesel Synthesis under Supercritical Conditions of Methanol. *J. Serbian Chem. Soc.* 2007, 72 (1), 13–27. <https://doi.org/10.2298/JSC0701013G>.
- (33) Brandalize, M. V.; Gaschi, P. S.; Mafra, M. R.; Ramos, L. P.; Corazza, M. L. High-Pressure Phase Equilibrium Measurements and Thermodynamic Modeling for the Systems Involving CO<sub>2</sub>, Ethyl Esters (Oleate, Stearate, Palmitate) and Acetone. *Chem. Eng. Res. Des.* 2014, 92 (12), 2814–2825. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.04.028>.
- (34) Plocker, U.; Knapp, H.; Prausnitz, J. Calculation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria from a Corresponding-States Correlation with Emphasis on Asymmetric Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978, 17 (3), 324–332. <https://doi.org/10.1021/i260067a020>.
- (35) Lee, B. I.; Kesler, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE J.* 1975, 21 (3), 510–527. <https://doi.org/10.1002/aic.690210313>.
- (36) Benedict, M.; Webb, G. B.; Rubin, L. C. An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane. *J. Chem. Phys.* 1940, 8 (4), 334–345. <https://doi.org/10.1063/1.1750658>.



- (37) JOBACK, K. G.; REID, R. C. ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS. *Chem. Eng. Commun.* 1987, 57 (1–6), 233–243. <https://doi.org/10.1080/00986448708960487>.
- (38) Chaemchuen, S.; Heynderickx, P. M.; Verpoort, F. Kinetic Modeling of Oleic Acid Esterification with UiO-66: From Intrinsic Experimental Data to Kinetics via Elementary Reaction Steps. *Chem. Eng. J.* 2020, 394, 124816. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124816>.
- (39) Agarwal, A. K.; Brisk, M. L. Sequential Experimental Design for Precise Parameter Estimation. 1. Use of Reparameterization. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24 (1), 203–207. <https://doi.org/10.1021/i200028a034>.
- (40) Schwaab, M.; Biscaia, E. C.; Monteiro, J. L.; Pinto, J. C. Nonlinear Parameter Estimation through Particle Swarm Optimization. 2008, 63, 1542–1552. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.11.024>.
- (41) Eberhart, R.; Kennedy, J. A New Optimizer Using Particle Swarm Theory. 39–43.
- (42) Kontogeorgis, G. M.; Folas, G. K. *Thermodynamic Models for Industrial Applications*; Wiley & Sons Ltd, 2010.
- (43) Akaike, H. A New Look at the Statistical Model Identification. *IEEE Trans. Automat. Contr.* 1974, 19 (6), 716–723. <https://doi.org/10.1109/TAC.1974.1100705>.
- (44) Ilgen, O. Investigation of Reaction Parameters, Kinetics and Mechanism of Oleic Acid Esterification with Methanol by Using Amberlyst 46 as a Catalyst. *Fuel Process. Technol.* 2014, 124, 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.023>.
- (45) Zhang, J.; Liu, J.; Huang, X.; Choi, S.; Zhu, R.; Tang, S.; Bond, J. Q.; Tavlarides, L. L. Heterogeneous Catalytic Esterification of Oleic Acid under Sub/Supercritical Methanol over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Fuel* 2020, 268, 117359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117359>.

- (46) Kanda, L. R. S.; Corazza, M. L.; Zatta, L.; Wypych, F. Kinetics Evaluation of the Ethyl Esterification of Long Chain Fatty Acids Using Commercial Montmorillonite K10 as Catalyst. *Fuel* 2017, 193, 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.055>.
- (47) Saka, S.; Isayama, Y. A New Process for Catalyst-Free Production of Biodiesel Using Supercritical Methyl Acetate. *Fuel* 2009, 88 (7), 1307–1313. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.12.028>.
- (48) Kothe, V.; Melfi, D. T.; dos Santos, K. C.; Corazza, M. L.; Ramos, L. P. Thermodynamic Analysis, Experimental and Kinetic Modeling of Levulinic Acid Esterification with Ethanol at Supercritical Conditions. *Fuel* 2020, 260, 116376. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116376>.
- (49) Song, C.; Qi, Y.; Deng, T.; Hou, X.; Qin, Z. Kinetic Model for the Esterification of Oleic Acid Catalyzed by Zinc Acetate in Subcritical Methanol. *Renew. Energy* 2010, 35 (3), 625–628. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.08.004>.
- (50) Lucena, I. L.; Silva, G. F.; Fernandes, F. A. N. Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid with Methanol Using a Water Adsorption Apparatus. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47 (18), 6885–6889. <https://doi.org/10.1021/ie800547h>.
- (51) Tesser, R.; Di Serio, M.; Guida, M.; Nastasi, M.; Santacesaria, E. Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44 (21), 7978–7982. <https://doi.org/10.1021/ie050588o>.
- (52) Lee, B. I.; Kesler, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE J.* 1975, 21 (3), 510–527. <https://doi.org/10.1002/aic.690210313>.

### 3.1.1 Supporting Information

Kinetic and non-ideal VLE modeling for transesterification reactions from FFA and methyl acetate at high temperature and pressure considering volatilization effects/influence

L. N. Brondani, L. J. Visioli, F. de Castilhos

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, Roraima Avenue n° 1000, 97105-900, Santa Maria, Brazil

#### 1. Calculations: fugacity coefficient and mixture molar volume

The Peng-Robinson equation of state (PR EoS) can be written in polynomial form for compressibility factor,  $Z$ , at the “ $\pi$ ” phase, through Eqs. (S1) – (S3) <sup>1\*</sup>.

$$A^\pi = \frac{a_{Mix}^\pi \cdot P}{R^2 T^2} \quad (S1)$$

$$B^\pi = \frac{b_{Mix}^\pi \cdot P}{RT} \quad (S2)$$

$$Z^{\pi^3} - (1 - B^\pi) \cdot Z^{\pi^2} + (A^\pi - 3B^{\pi^2} - 2B^\pi) \cdot Z^\pi - (A^\pi \cdot B^\pi - B^{\pi^2} - B^{\pi^3}) = 0 \quad (S3)$$

Mixture PR EoS constants,  $a_{Mix}^\pi$  and  $b_{Mix}^\pi$ , were calculated with the following mixing rules (vdW2) and their combination rules <sup>1\*</sup>.

$$a_{Mix}^\pi = \sum_i^c \sum_j^c x_i^\pi \cdot x_j^\pi \cdot a_{i,j} \quad \text{and} \quad a_{i,j} = (1 - k_{i,j}) \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \quad (S4)$$

$$b_{Mix}^\pi = \sum_i^c \sum_j^c x_i^\pi \cdot x_j^\pi \cdot b_{i,j} \quad \text{and} \quad b_{i,j} = 0.5 \cdot (1 - l_{i,j}) \cdot (b_i + b_j) \quad (S5)$$

where  $k_{i,j}$  and  $l_{i,j}$  are adjustable binary parameters between components “ $i$ ” and “ $j$ ”,  $a_i$  and  $b_i$  are the pure parameters of component “ $i$ ” and were calculated through Eqs. (S6)-(S10) <sup>1\*</sup>.

$$a_i = 0.457235 \frac{R^2 \cdot T_{c,i}^2 \cdot \alpha_i(T)}{P_{c,i}} \quad (S6)$$

$$b_i = 0.077796 \frac{R \cdot T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (S7)$$

$$T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}} \quad (S8)$$

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad (11)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \cdot w_i - 0.26992 \cdot w_i^2 \quad (S10)$$

where  $T_{c,i}$  and  $P_{c,i}$  are the critical temperature and critical pressure, respectively, of component “ $i$ ”,  $w_i$  is the acentric factor of “ $i$ ” and  $R$  is the universal gas constant. In Table S1, critical properties and the acentric factor used in PR EoS are presented.

**Table S1.** Critical properties and acentric factors.

Component	$T_{c,i}$ [K]	$P_{c,i}$ [MPa]	$w_i$
Oleic Acid	796.30 <sup>2*</sup>	1.390 <sup>2*</sup>	0.924 <sup>3*</sup>
Methyl Oleate	769.82 <sup>2*</sup>	1.356 <sup>2*</sup>	0.857 <sup>3*</sup>
Acetic Acid	591.95 <sup>4*</sup>	5.740 <sup>4*</sup>	0.463 <sup>4*</sup>
Methyl Acetate	506.55 <sup>4*</sup>	4.690 <sup>4*</sup>	0.326 <sup>4*</sup>

From roots obtained by PR EoS cubic equation, Eq. (S3), the smallest real root obtained by the liquid-phase equation is the compressibility factor of saturated liquid,  $Z^{liq}$ , and the largest real root obtained by the vapor-phase equation is the saturated vapor compressibility factor,  $Z^{vap}$ . From  $Z^\pi$  values, fugacity coefficients of each component in each phase,  $\varphi_i^\pi$ , are calculated by Eq. (S11)<sup>1\*</sup>, which are the fugacity coefficients expression for use of Peng-Robinson as EoS and vdW2 as mixing rule.

$$\ln(\varphi_i^\pi) = (Z^\pi - 1) \cdot \frac{b_i}{b_{Mix}^\pi} - \ln(Z^\pi - B^\pi) - \frac{A^\pi}{B^\pi \cdot 2\sqrt{2}} \cdot \left( \frac{2 \cdot \sum(x_i^\pi \cdot a_{i,j})}{a_{Mix}^\pi} - \frac{b_i}{b_{Mix}^\pi} \right) \cdot \ln \left( \frac{Z^\pi + (1 + \sqrt{2}) \cdot B^\pi}{Z^\pi + (1 - \sqrt{2}) \cdot B^\pi} \right) \quad (S11)$$

The mixture molar volume of the “ $\pi$ ” phase under equilibrium conditions is calculated by Eq. (S12).

$$v_{Mix}^{\pi} = (RT \cdot Z^{\pi})/P \quad (S12)$$

## 2. Calculations: equilibrium constant

The equilibrium constant at “ $T$ ” temperature,  $K_{eq}^T$ , was calculated considering the enthalpy of reaction,  $\Delta h_{rxn,T}^{\circ}$ , as a function of temperature by of Eq. (S13), using the value of Eq. (S14),  $K_{eq}^{298}$ , as a lower limit to integration. The Gibbs energy of reaction at 298 K,  $\Delta g_{rxn,298}^{\circ}$ , was calculated from standard Gibbs energies,  $g_i^{\circ}$ , by Eq. (S15), where “ $v_i$ ” is the stoichiometric coefficient of component “ $i$ ”. The enthalpy of reaction at any “ $T$ ” was then calculated by Eq. (S16). The enthalpy of reaction at 298 K,  $\Delta h_{rxn,298}^{\circ}$ , was calculated from standard enthalpies of formation,  $h_i^{\circ}$ , by Eq. (S17). The heat capacity of FFA and FAME at liquid phase,  $C_{p,i}$ , was adjusted by Eq. (S18) through data obtained in the literature. The liquid phase heat capacity of MeA and AAC at high temperatures,  $C_{p,i}$ , was adjusted by a correlation with the critical properties, Eq. (S19)<sup>1\*</sup>. The calculated values of  $g_i^{\circ}$  and  $h_i^{\circ}$  by Joback’s group-contribution method<sup>5\*</sup> and values of  $C_{p,i}$  constants for Eq. (S18) are shown in Table S2.

$$\frac{d(\ln(K_{eq}^T))}{dT} = \frac{\Delta h_{rxn,T}^{\circ}}{RT^2} \quad (S13)$$

$$K_{eq}^{298} = \exp\left(\frac{\Delta g_{rxn,298}^{\circ}}{RT}\right) \quad (S14)$$

$$\Delta g_{rxn,298}^{\circ} = \sum_i v_i \cdot g_i^{\circ} \quad (S15)$$

$$\Delta h_{rxn,T}^{\circ} = \Delta h_{rxn,298}^{\circ} + \int_{298}^T C_{p,rxn} dT \quad (S16)$$

$$\Delta h_{rxn,298}^{\circ} = \sum_i v_i \cdot h_i^{\circ} \quad (S17)$$

$$C_{p,i} = A + BT \quad (S18)$$

$$C_{p,i} = C_{p,i}^{\circ} + R \cdot \left[ 1.586 + \frac{0.49}{1 - T_r} + w \cdot \left( 4.2775 + \frac{6.3 \cdot (1 - T_r)^{\frac{1}{3}}}{T_r} + \frac{0.4355}{1 - T_r} \right) \right] \quad (\text{S19})$$

$$C_{p,rxn} = \sum_i \nu_i \cdot C_{p,i} \quad (\text{S20})$$

**Table S2.** Values of  $g_i^{\circ}$  and  $h_i^{\circ}$  (Joback's group-contribution method <sup>5\*</sup>) and  $C_{p,i}$  constants at liquid phase.

Component	$h_i^{\circ}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$g_i^{\circ}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	A	B
Oleic Acid	-764,800	-84,840	175,069 <sup>6*</sup>	1,297 <sup>6*</sup>
Methyl Oleate	-727,640	-44,600	183,765 <sup>6*</sup>	1,361 <sup>6*</sup>
Acetic Acid	-484,410	-299,780	--	--
Methyl Acetate	-445,890	-259,540	--	--

### 3. Parametric correlation coefficients for models

**Table S3.** Correlation coefficient between estimated parameters for Model 1.

	$\ln(k_0^{T_{ref}})_F$	$\ln(k_0^{T_{ref}})_R$	$EA_F$	$EA_R$	$k_{1,2}$	$k_{2,3}$	$k_{1,3}$	$l_{1,2}$	$l_{2,3}$	$l_{1,3}$
$\ln(k_0^{T_{ref}})_F$	--	0.43	0.67	0.11	0.42	0.14	0.14	0.28	0.30	0.78
$\ln(k_0^{T_{ref}})_R$	--	--	0.22	0.23	0.74	0.49	0.14	0.66	0.08	0.50
$EA_F$	--	--	--	0.06	0.34	0.41	0.34	0.35	0.02	0.21
$EA_R$	--	--	--	--	0.18	0.29	0.22	0.32	0.19	0.07
$k_{1,2}$	--	--	--	--	--	0.54	0.43	0.18	0.27	0.47
$k_{2,3}$	--	--	--	--	--	--	0.61	0.35	0.14	0.03
$k_{1,3}$	--	--	--	--	--	--	--	0.03	0.09	0.15
$l_{1,2}$	--	--	--	--	--	--	--	--	0.06	0.12
$l_{2,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.41
$l_{1,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**1:** FFA/FAME; **2:** AAc and **3:** MeA

**Table S4.** Correlation coefficient between estimated parameters for Model 2.

	$\ln(k_0^{Tref})_F$	$\ln(k_0^{Tref})_R$	$EA_F$	$EA_R$	$k_{1,2}$	$k_{2,3}$	$k_{1,3}$
$\ln(k_0^{Tref})_F$	--	0.67	0.44	0.21	0.60	0.26	0.36
$\ln(k_0^{Tref})_R$	--	--	0.79	0.15	0.77	0.06	0.26
$EA_F$	--	--	--	0.30	0.48	0.24	0.25
$EA_R$	--	--	--	--	0.21	0.10	0.60
$k_{1,2}$	--	--	--	--	--	0.07	0.03
$k_{2,3}$	--	--	--	--	--	--	0.02
$k_{1,3}$	--	--	--	--	--	--	--

**1:** FFA/FAME; **2:** AAc and **3:** MeA**Table S5.** Correlation coefficient between estimated parameters for Model 3.

	$\ln(k_0^{Tref})_F$	$EA_F$	$k_{1,2}$	$k_{2,3}$	$k_{1,3}$	$l_{1,2}$	$l_{2,3}$	$l_{1,3}$
$\ln(k_0^{Tref})_F$	--	0.61	0.45	0.43	0.25	0.20	0.68	0.23
$EA_F$	--	--	0.13	0.29	0.08	0.05	0.37	0.02
$k_{1,2}$	--	--	--	0.04	0.02	0.03	0.57	0.12
$k_{2,3}$	--	--	--	--	0.12	0.34	0.79	0.11
$k_{1,3}$	--	--	--	--	--	0.02	0.04	0.02
$l_{1,2}$	--	--	--	--	--	--	0.28	0.25
$l_{2,3}$	--	--	--	--	--	--	--	0.03
$l_{1,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--

**1:** FFA/FAME; **2:** AAc and **3:** MeA

**Table S6.** Correlation coefficient between estimated parameters for Model 4.

	$\ln(k_0^{Tref})_F$	$\ln(k_0^{Tref})_R$	$\ln(K_A^{Tref})$	$\ln(K_D^{Tref})$	$EA_F$	$EA_R$	$\Delta H_A$	$\Delta H_D$	$k_{1,2}$	$k_{2,3}$	$k_{1,3}$	$l_{1,2}$	$l_{2,3}$	$l_{1,3}$
$\ln(k_0^{Tref})_F$	--	0.55	0.41	0.56	0.94	0.06	0.85	0.10	0.52	0.10	0.50	0.31	0.35	0.30
$\ln(k_0^{Tref})_R$	--	--	0.13	0.34	0.58	0.06	0.58	0.36	0.61	0.18	0.13	0.03	0.03	0.30
$\ln(K_A^{Tref})$	--	--	--	0.19	0.48	0.08	0.32	0.01	0.17	0.12	0.13	0.06	0.09	0.13
$\ln(K_D^{Tref})$	--	--	--	--	0.52	0.15	0.47	0.15	0.44	0.31	0.85	0.83	0.75	0.41
$EA_F$	--	--	--	--	--	0.05	0.83	0.08	0.49	0.08	0.44	0.26	0.30	0.17
$EA_R$	--	--	--	--	--	--	0.07	0.05	0.09	0.23	0.07	0.07	0.07	0.05
$\Delta H_A$	--	--	--	--	--	--	--	0.38	0.66	0.37	0.34	0.16	0.17	0.35
$\Delta H_D$	--	--	--	--	--	--	--	--	0.75	0.17	0.52	0.43	0.46	0.03
$k_{1,2}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.00	0.06	0.20	0.12	0.14
$k_{2,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.11	0.20	0.21	0.01
$k_{1,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.89	0.90	0.48
$l_{1,2}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.91	0.32
$l_{2,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.34
$l_{1,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**1:** FFA/FAME; **2:** AAc and **3:** MeA



**Table S7.** Correlation coefficient between estimated parameters for Model 5.

	$\ln(k_0^{Tref})_F$	$\ln(K_A^{Tref})$	$\ln(K_D^{Tref})$	$EA_F$	$\Delta H_A$	$\Delta H_D$	$k_{1,2}$	$k_{2,3}$	$k_{1,3}$	$l_{1,2}$	$l_{2,3}$	$l_{1,3}$
$\ln(k_0^{Tref})_F$	--	0.73	0.58	0.49	0.19	0.01	0.04	0.19	0.21	0.39	0.16	0.26
$\ln(K_A^{Tref})$	--	--	0.07	0.07	0.31	0.18	0.25	0.17	0.06	0.14	0.32	0.20
$\ln(K_D^{Tref})$	--	--	--	0.94	0.49	0.30	0.07	0.16	0.14	0.41	0.20	0.34
$EA_F$	--	--	--	--	0.49	0.14	0.19	0.22	0.00	0.09	0.16	0.41
$\Delta H_A$	--	--	--	--	--	0.01	0.00	0.06	0.05	0.32	0.44	0.38
$\Delta H_D$	--	--	--	--	--	--	0.25	0.26	0.07	0.16	0.29	0.38
$k_{1,2}$	--	--	--	--	--	--	--	0.72	0.41	0.49	0.12	0.08
$k_{2,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--	0.64	0.77	0.25	0.06
$k_{1,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.55	0.30	0.09
$l_{1,2}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.25	0.34
$l_{2,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.18
$l_{1,3}$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**1:** FFA/FAME; **2:** AAc and **3:** MeA-

**Table S8.** Correlation coefficient between estimated parameters for Model 6.

	$\ln(k_0^{Tref})_F$	$\ln(k_0^{Tref})_R$	$EA_F$	$EA_R$
$\ln(k_0^{Tref})_F$	--	0.72	0.02	0.23
$\ln(k_0^{Tref})_R$	--	--	0.05	0.49
$EA_F$	--	--	--	0.57
$EA_R$	--	--	--	--

**1:** FFA/FAME; **2:** AAc and **3:** MeA

**Table S9.** Correlation coefficient between estimated parameters for Model 6.1.

	$\ln(k_0^{Tref})_F$	$\ln(k_0^{Tref})_R$	$EA_F$	$EA_R$
$\ln(k_0^{Tref})_F$	--	0.68	0.07	0.26
$\ln(k_0^{Tref})_R$	--	--	0.29	0.68
$EA_F$	--	--	--	0.69
$EA_R$	--	--	--	--

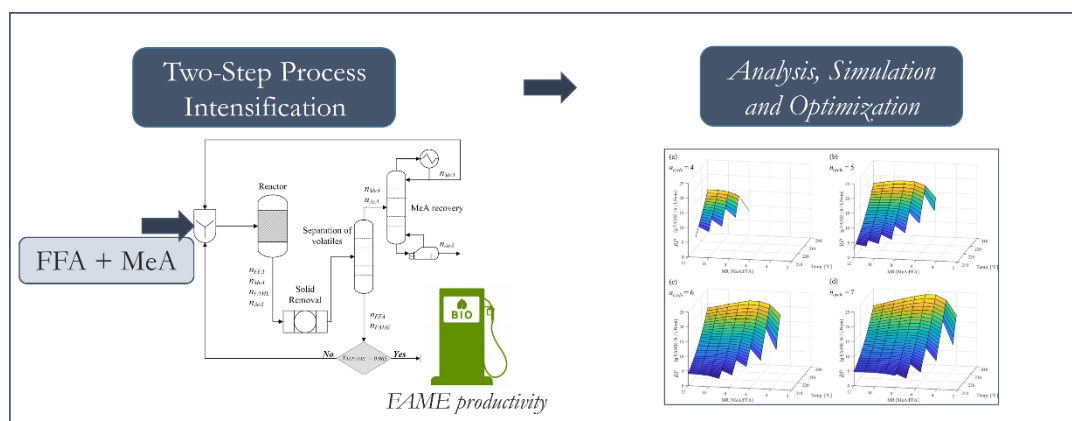
**1:** FFA/FAME; **2:** AAc and **3:** MeA

### 3.2 TWO-STEP PROCESS IN THE INTENSIFICATION OF TRANSESTERIFICATION REACTIONS FROM FFA AND METHYL ACETATE: ANALYSIS, SIMULATION AND OPTIMIZATION

L. N. Brondani\*, L. J. Visioli, F. de Castilhos\*

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, Roraima Avenue n° 1000, 97105-900, Santa Maria, Brazil

#### Graphical Abstract



**Abstract** – This work describes a study and an optimization for a proposed process intensification for biodiesel production from free fatty acid and methyl acetate. This process intensification was proposed as a set of two-step cycles between reaction and separation in order to overcome the chemical equilibrium limitation of the reaction system. The optimization procedure was taken focusing to obtain the greater reactor productivity at end of process, “*RP*”, for different operational conditions and considering the requirement of a biodiesel standard content of free fatty methyl esters (96.5% m/m). With this optimal *RP* surface over different operational conditions, a project decision can be easily made about the best operational configurations for each design case. It was selected as operational conditions: the ratio between the fatty acid mass loading and reactor nominal volume; the feed excess ratio of methyl; the reactional temperature; the number of cycles of two-step processes and the reaction residence time for each cycle. The simulations of proposed intensification process were generated using previously validated model that considered simultaneous physical and chemical phenomena that occur in the reaction system. Finally, experimental data in an optimal operational condition of the proposed process was obtained and compared with the results of the optimizations/simulations.

**Keywords:** Biodiesel, productivity, methyl esters, niobium phosphate, particle swarm optimization.

## 1. Introduction

The increasing of global energy consumption associated with the depletion of fossil fuels has attracted a growing interest in green fuel development over the last decade's <sup>1</sup>. The biodiesel, a mixture of fatty acid methyl esters (FAME), have received considerable attention as a potential alternative fuel to replace fossil diesel, mainly if it is produced through glycerol-free routes and from alternative feedstocks, such as non-edible and residual oils that provides better economic conditions due its generally low-cost <sup>2-5</sup>. The most applied route of biodiesel production is the transesterification of triglycerides (TG) with methanol over a basic catalyst which produces FAME and glycerol <sup>6</sup>. However, for feedstocks with high free fatty acids (FFA) contents, non-basic or alternative routes that produce FAME from TG and FFA become necessary. Thus, the acid route, between the simultaneous reaction from TG and FFA, become a promising alternative route <sup>7</sup>.

In regard of glycerol-free routes, if esters, like methyl acetate (MeA), are used as an alternative excess reagent to replace alcohols at FAME production from TG/FFA some promising process characteristics are obtained <sup>8</sup>. From transesterification reaction of TG and MeA, triacetin is co-produced, which has high solubility in biodiesel and can be used as a fuel additive <sup>9</sup>. From transesterification reaction of FFA and MeA, acetic acid (AAc) is co-generated instead of water in the medium, avoiding undesirable saponification and hydrolysis reactions, and significantly reducing problems and costs with separation step <sup>10</sup>. When high acidity feedstocks are applied, the FAME conversion from the transesterification reaction of FFA and MeA becomes essential to obtain high global yields <sup>11</sup>. However, some studies have demonstrated that, as for esterification from a FFA with methanol <sup>12,13</sup>, the transesterification reaction between a free fatty acid and the methyl acetate is highly limited by the chemical equilibrium, achieving moderate conversions without process intensification strategies <sup>14-16</sup>. Since, the biodiesel standard terms of FAME content [% m/m] is regulated to be at least 96.5% (EN 14214 biodiesel quality parameters <sup>17</sup>), some process intensification strategies are needed to overcome these limitations and to achieve a higher conversion near to standard FAME content.

Considering the Le Châtelier's principle, some process strategies can be used to shift the chemical equilibrium to the products direction. In this context, the reactive distillation is one of the most used techniques for achieve high conversions at equilibrium-controlled reaction systems. In these technique, reaction and separation systems can be combined in a single apparatus, and, at a necessary condition of vapor-liquid system, the continuous removal of

products from the reaction zone eliminate the conversion limitations<sup>18,19</sup>. To the best of our knowledge, a study that evaluated the reactive distillation for the transesterification between FFA and MeA is not available in the literature. However, there is extensive literature already reported about the reactive distillation for a similar reaction system, that is the reaction from FFA and methanol<sup>12,13,20,21</sup>. Banchero et al.<sup>12</sup> optimized some strategies of process intensification through reactive distillation for the reaction system from oleic acid and methanol. However, even under a large methanol excess at reactive section, the maximum reactant conversion obtained among those process intensification examined was 90%, lower than the biodiesel standard FAME content (96.5% m/m). This difficulty to overcome the chemical equilibrium limitation until FAME standard content is mainly due to some component properties. That is, for the reaction system from oleic acid and methanol, the boiling point of the secondary product, water, is higher than that of the secondary reactant, methanol. Thus, once reactive distillation process is based on the difference between the components boiling points<sup>18</sup>, the secondary reagent would preferentially be removed from the secondary product, which negatively influences the forward reaction rate and the chemical equilibrium shift to the products. Similarly, from transesterification reaction from FFA and MeA, the secondary product, acetic acid, has a higher boiling point than methyl acetate (118.1°C and 57.1°C, respectively), which also ensures this drawback for using reactive distillation. Moreover, due to the high temperature requirement to obtain high reaction rates for the transesterification from FFA and MeA, this reaction condition will occur at subcritical conditions<sup>16</sup> and, therefore, making the operation of reactive distillation system more complex than those from reaction of FFA and methanol (low pressure and temperature)<sup>12,13</sup>.

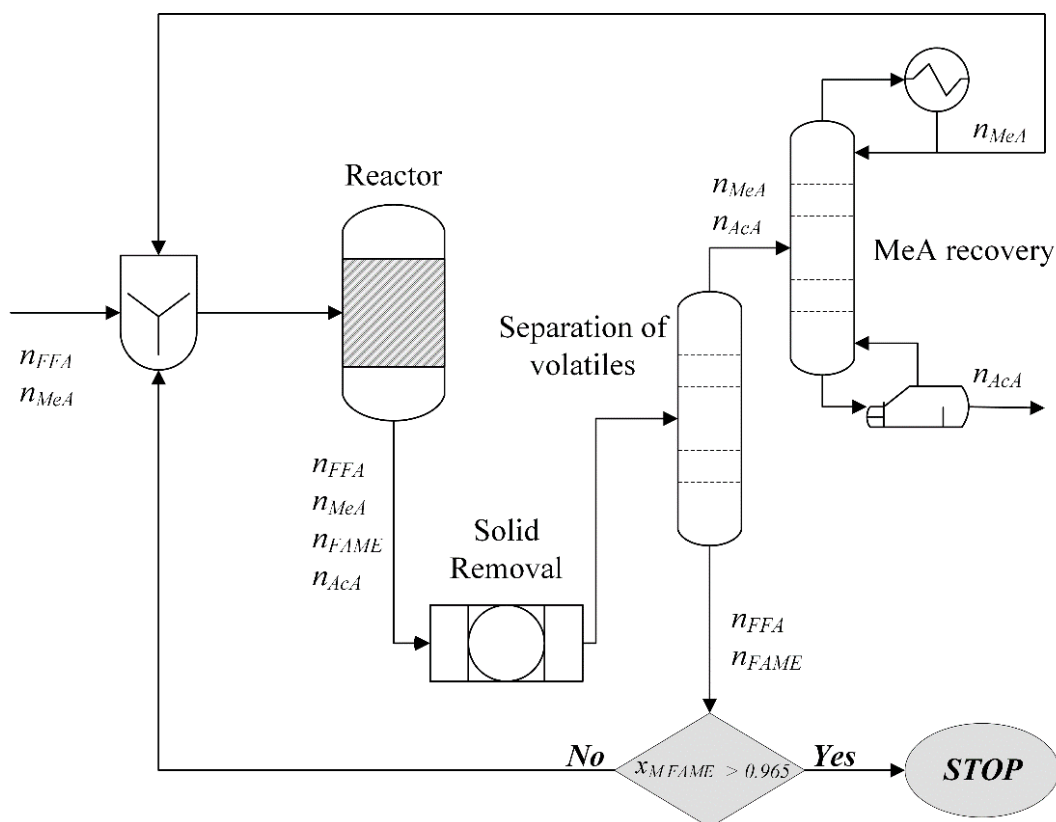
For the reaction system from FFA and MeA, due to the drawbacks inherent to its distillation reaction operation, the use of other process strategies would be more prominent to shift the chemical equilibrium to the products direction. Therefore, this work aimed to propose and optimize the operating conditions of a process intensification for biodiesel production, which consists in a set of two-step cycles between reaction and separation, in order to overcome the chemical equilibrium limitation and achieve the biodiesel standard FAME content (96.5% m/m). To represent this biodiesel production route, an applied transesterification system was used as a case study: the reaction from oleic acid and methyl acetate, catalyzed by niobium phosphate, at high pressure and temperature. The optimization procedure was taken focusing to obtain the greater reactor productivity at end of process, “*RP*”, for different operational conditions and considering the requirement of the biodiesel standard FAME content. From that, an optimal *RP* surface over different operational conditions could be generated and a project

decision can be easily made about the best operational configurations for each design case. All simulation and optimization data presented in this work were generated using a model which considered the compounds' volatilization influence in simultaneous non-ideal phase equilibrium, reaction kinetics, and chemical equilibrium for the applied transesterification system.

## 2. Two-Step Process for Biodiesel Production from FFA and MeA

### 2.1 Process description

In this study, a process intensification for the biodiesel production from free fatty acid with methyl acetate was investigated. It is a set of two-step cycles between reaction and separation. The transesterification of oleic acid with methyl acetate under niobium phosphate catalyst at a concentration of  $0.0045 \text{ g mL}^{-1}$  was selected. The overall biodiesel production from FFA via two-step process, the transesterification reaction using heterogeneous catalyst and the subsequent separation operations, is illustrated in Figure 1.



**Figure 1.** Proposed process intensification for biodiesel production from the applied transesterification system.

At Figure 1, for the start of first cycle of two-step process ( $n_{cycle} = 1$ ), the reactor is fed with the heterogeneous catalyst, a pre-specified number of moles of free fatty acid ( $n_{0FFA}$ ) and methyl acetate, ( $n_{0MeA}$ ), at molar ratio of  $MR$ . The reaction system will operate at temperature set point of  $T$  during the residence time of  $Rt$ , resulting in the reaction composition that will proceed to the second step, the separation process. The main objective of this separation step is to remove the coproduct the acetic acid from the system before a new reaction step, and, consequently, to shift the chemical equilibrium to the products direction in subsequent cycles. Due to the physicochemical properties of heterogeneous mixture between catalyst and reaction system, the separation step is facilitated and proposed as the sequence of: 1) solid catalyst removal; 2) separation of volatiles and 3) MeA recovery from volatile stream.

When the solid catalyst removal is necessary, e.g., the catalyst exchange due its deactivation, solid-liquid separation systems can be easily implemented. For the biodiesel production, this ease in the catalyst removal process is one of the main advantages of choosing heterogeneous catalysts over homogeneous catalysts<sup>22,23</sup>. Moreover, the use of solid catalysis for the biodiesel production from feedstocks that have high FFA contents can even lead to economic advantages<sup>24</sup>.

In the step of separation of volatiles, the main objective of the separation process is actually carried out: to remove acetic acid from the reaction mixture to shift the chemical equilibrium to the products in subsequent cycles. Regarding the boiling point of reaction components, the AAc has a higher boiling point than the MeA (118.1°C and 57.1°C, respectively), and FFA and FAME are non-volatile over a large range of temperature and pressure<sup>25</sup>. Due to the large difference in boiling point ranking of reactants and products, the reaction mixture can be separated by flash or evaporation processes in two streams: a volatile stream with AAc and MeA, and a non-volatile volatile stream with FFA and FAME.

At least, aiming the MeA recovery from volatile stream, a distillation process can be used. In addition, the distillation processes are facilitated due to the large difference between the boiling points between the volatile stream components and mainly due the absence of an azeotrope AAc/MeA<sup>26,27</sup>. Thus, MeA can be recovered in a high purity value and then reused as the excess reagent in subsequent cycles.

After the separation process, the FAME mass fraction from non-volatile volatile stream is evaluated: if this value is equal or greater than the biodiesel standard FAME content ( $x_{M FAME} \geq 0.965$ ), the process is finished; else ( $x_{M FAME} < 0.965$ ), a new cycle of two-step process is started. To proceed to a new reaction step, MeA is added to the FFA/FAME stream at the ratio molar ratio of  $MR$ .

## 2.2 Process simulation

The proposed process intensification for biodiesel production from FFA and MeA was simulated using the thermodynamic/kinetic model and its estimated parameters proposed by Brondani et al <sup>16</sup>. This model was validated and considered the compounds' volatilization influence in simultaneous non-ideal phase equilibrium, reaction kinetics, and chemical equilibrium for the applied transesterification system. The proposed thermodynamic model adopted the “ $\varphi - \varphi$ ” approach with fugacity coefficient calculations by Peng-Robinson equation of state (PR EoS) and the van der Waals mixing rule with two binary interaction parameters (vdW2). Moreover, the proposed kinetic model considered the pseudo-homogeneous system hypothesis.

At process simulations, some hypotheses regarding process conditions were made. The simulations were performed considering a closed batch reaction system. The system temperature was kept constant throughout the reaction. Based on preliminary experimental tests, it was considered that the separation step efficiency was total, that is, all acetic acid was completely removed and it was not fed in a cycle. Due to the low catalyst deactivation rate for the applied transesterification system <sup>15</sup>, the catalyst efficiency was considered constant and equal to the value of fresh catalyst.

The used process simulation algorithm was composed by the reaction kinetic model, the thermodynamic model and its secondary equations. The ODE's system of the kinetic model was solved through MatLab® built-in routine “*ode15s*” (a variable-step, variable-order solver based on the numerical differentiation formulas of orders 1 to 5). The thermodynamic model containing nonlinear equations were solved using the MatLab® built-in routine “*fsolve*” with the “*trust-region-dogleg*” algorithm method option. Moreover, for some steps of process simulation and optimization, a mesh of some operations conditions was used: varying the temperature between 210 °C and 240 °C, with an increment of 1 °C; and varying the excess molar ratio of methyl acetate to FFA/FAME between 2 and 12, with an increment of 1. The mesh ranges of  $T$  and  $MR$  have been selected so that the applied transesterification system does not enter a supercritical state, avoiding undesirable reactions of thermal degradation <sup>16,28,29</sup>.

## 2.3 Optimization strategy

The optimization of an industrial process involves different variables, external and specific factors that must be evaluated, such as the cost, time and availability of the unit



operations. In this work, an optimization strategy was taken focusing on optimizing the production of FAME under different operating conditions and for this, an optimal surface for the production indicator was obtained according to its process variables. That is, at each specific case, once the information/values that depend on external and specific factors, the project decision for the optimal conditions can be easily made.

Regardless of any variables or external factors, obtaining biodiesel with at least the standard FAME content (96.5% m/m)<sup>17</sup> must be inherent to the production process. Thus, the optimization strategy was taken focusing in this inherent aspect, which directly depends on the reaction system. Thereat, to evaluate the performance of the proposed process, the reactor productivity “*RP*” [g FAME h<sup>-1</sup> L<sub>Nom</sub><sup>-1</sup>] was used as the objective function to be maximized. This indicator was defined as the ratio between the FAME mass production, the reactional time and the capacity per nominal reactor volume.

As process variables, the following options were selected: 1) the reactional temperature, “*T*”; 2) the feed excess ratio of methyl acetate to FFA/FAME, “*MR*”; 3) the number of cycles of two-step processes (reaction and separation), “*n<sub>cycle</sub>*”; 4) the ratio between the fatty acid mass loading and the reactor nominal volume, “*m<sub>0</sub>/V<sub>N</sub>*” and 5) the total reaction residence time, “*Rt<sub>total</sub>*”, which is the sum of all reaction residence time of each cycle ( $Rt_{total} = \sum Rt_i$ ). Moreover, two constraints were considered: the standard FAME content at the final process and the physical limitation of the reactor. For the first constraint, it was considered that at the end of the process, the FAME mass fraction of should be equal or greater than 96.5%. For the second constraint, the expanded volume of the reaction medium was considered in order to respect the reactor physical limitations.

With the optimization strategy focused on finding an optimum *RP* surface under different operating conditions (*T*, *MR*, *n<sub>cycle</sub>*, *m<sub>0</sub>/V<sub>N</sub>* and *Rt<sub>total</sub>*), the optimization problem was proposed as the is presented in the Scheme 1. Thus, for each different point (*T*, *MR*, *n<sub>cycle</sub>*), the *RP* was maximized varying the optimized variables: *m<sub>0</sub>/V<sub>N</sub>* and *Rt<sub>i</sub>* at each “*i*” cycle, where  $Rt_{total} = \sum Rt_i$ , totalizing (*n<sub>cycle</sub>*+1) variables. The maximum *m<sub>0</sub>/V<sub>N</sub>* in the second restriction was obtained through model simulations. The optimization problem was subject to the two constraints. Moreover, to solve the optimization problem, the MatLab® software was used and each variable was simultaneously and independently search by a Particle Swarm Optimization method (PSO)<sup>30,31</sup>.

for each point  $(T, MR, n_{cycle})$ ,

Maximize :  $RP = m_{FAME}/(Rt_{total} \cdot V_N)$  at  $Rt_{total}$

Variables :  $Rt_i$  at each “i” cycle

Scheme (1)

$m_0/V_N$

Subject to :  $x_{MFAME} \geq 0.965$  at  $Rt_{total}$

$m_0/V_N \leq \text{maximum } m_0/V_N$

The search limit of  $n_{cycle}$  was considered to be between  $[n_{cycle}^{MIN}, n_{cycle}^{MIN} + 5]$ , where  $n_{cycle}^{MIN}$  was the minimum number of two-step cycles required to achieve the standard FAME concentration;  $T$  between [210,240] and  $MR$  between [2,12] <sup>16</sup>.

#### 2.4 Experimental validation

Finally, the proposed process intensification was experimentally carried out at an optimal  $RP$  value with its respectively operating condition  $(T, MR, n_{cycle}, m_0/V_N$  and  $Rt_{total})$ . For the reaction step at the proposed two-step process, the reactions were carried out in a batch reactor and its experimental procedure was described by Brondani et al. <sup>16</sup>. For the separation experimental steps, the reaction mixture was carried out by subsequent steps of filtration and evaporation process. With that, after the reaction step, all resultant mixture were collected, centrifuged and the liquid phase was filtered. In sequence, for the reaction mixture without solids, the volatiles (MeA and AAc) were removed by evaporation using a rotary evaporator at 80 °C and 75 mmHg for 20 min followed by a slow evaporation in an oven at 100 °C for 4 h. So, at the end of this separation process, the resulting mixture contained only FFA and FAME. This was then analyzed and subsequently prepared for a new process cycle.

The analytical quantification of FFA and FAME in the sample at the end of each cycle end was performed using the gas chromatography. Initially, approximately 200 mg of sample was weighed in a 1 mL volumetric flask and 1 mL of heptane was added by a dispenser. In the same flask was added 500  $\mu\text{L}$  of a 10,000 mg L<sup>-1</sup> methyl heptadecanoate solution in pyridine. This mixture was injected (1  $\mu\text{L}$ ) into a gas chromatograph (Shimadzu GCMS – QP2010) equipped and used with FID detector and the capillary column ZB 5HT capillary column (15 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.10  $\mu\text{m}$ ). The equipment was programmed for the following temperatures: 70 °C for 1 min, rate of 15 °C/min up to 190 °C, rate of 7 °C/min up to 260 °C and rate of 20 °C/min up to 380 °C holding for 5 min. The temperatures of the injector and detector were set

at 390 °C and 380 °C, respectively. Helium was the carrier gas with constant linear velocity of 35 cm/s at 60 split ratio. Moreover, the quantification of components was done through direct quantification by the internal standard method, as it was described by Brondani et al. <sup>16</sup>. The calibration function from relative response factors were determined by injecting determents analytical solutions of the internal standard, methyl heptadecanoate, and analytical standards for reaction compounds. The mean experimental error of mass fraction quantification was measured at  $\pm 0.4\%$ .

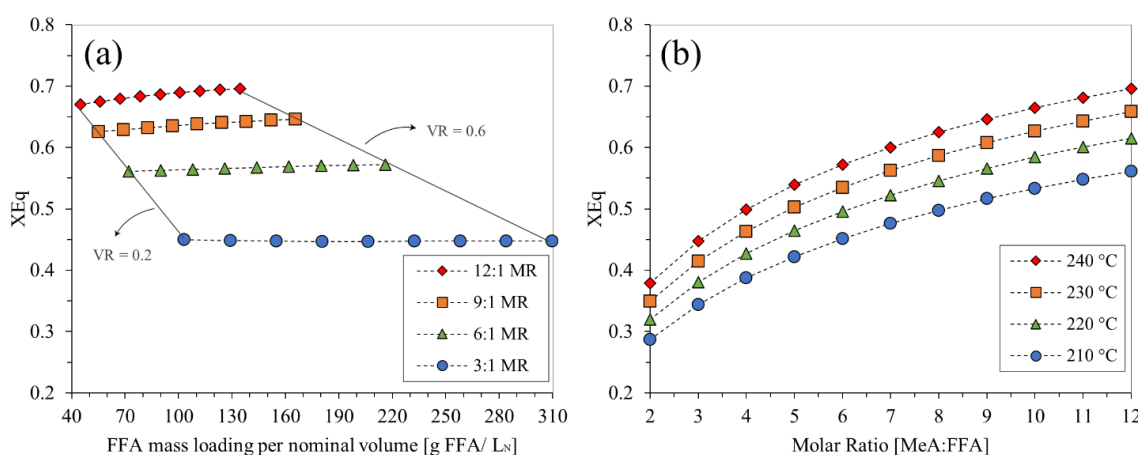
### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Process simulation: the chemical equilibrium

Since the objective of the process investigated in this study is to produce biodiesel from the transesterification reaction of fatty acid and methyl acetate, high reaction conversions are aimed to obtain the biodiesel standard FAME content (96.5% m/m). Therefore, the equilibrium conversion limitation for the applied transesterification system was first investigated, to understand and quantify the influence of the process variables ( $T$ ,  $MR$ ,  $n_{cycle}$ ,  $m_0/V_N$  and  $Rt_{total}$ ) on the equilibrium conversion. Thereat, at process simulations, the reaction residence time for each cycle was considered high enough to reach the chemical equilibrium condition,  $Rt_i \rightarrow \infty$ .

First, considering a single two-step cycle ( $n_{cycle} = 1$ ), the influence of variables  $T$ ,  $MR$  and  $m_0/V_N$  on the equilibrium conversion value ( $X_{Eq} = n_{Eq\ FAME}/n_0\ FFA$ ) was studied. The  $X_{Eq}$  values for different simulated conditions are depicted in Figure 2. The Figure 2(a) shows  $X_{Eq}$  values for different simulated conditions of  $MR$  and  $m_0/V_N$  at 240 °C. For a better understanding of the system, the ratio between the initial reaction volume at ambient temperature (25°C) and reactor nominal volume, “ $VR$ ”, was also expressed in Figure 2(a). The first  $X_{Eq}$  points for each  $MR$  condition (connected by a continuous gray line) present the same value of  $VR = 0.2$ , that is, at 25°C their initial reaction volume was 20% of reactor nominal volume. In the same way, the  $X_{Eq}$  points for each  $MR$  condition are sequenced with an increment of  $VR = 0.05$ , until the last points (connected by a continuous gray line) that present the same value of  $VR = 0.6$ . Moreover, Figure 2(b) shows the equilibrium conversion values for different simulated conditions of  $T$  and  $MR$  at constant  $VR = 0.6$ . Through Figure 2 and according to Le Chatelier's principle, it is observed that the higher the temperature applied, the greater the equilibrium conversion value;

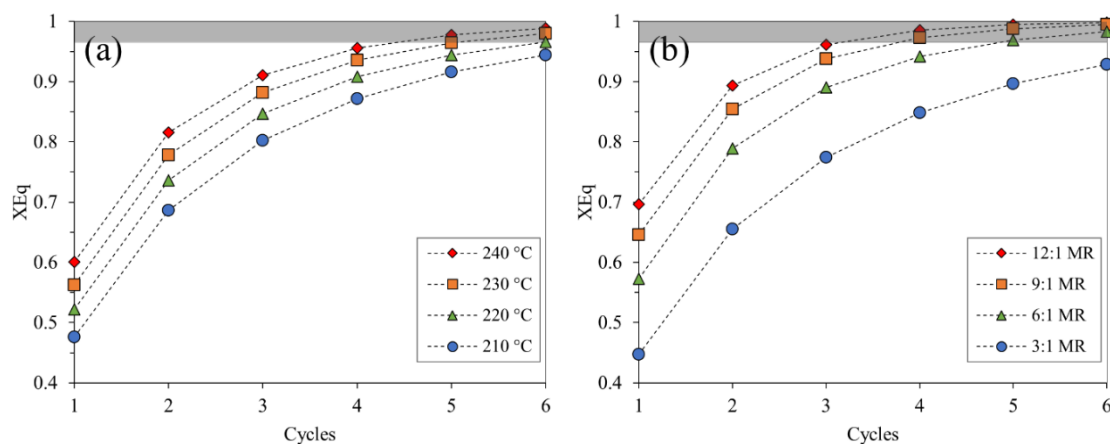
in the same way that the higher the  $MR$ , the greater the  $X_{Eq}$ . Therefore, it can be pointed out that the temperature and the  $MR$  have a high influence on system  $X_{Eq}$  behavior. On the other hand, at constant  $T$  and  $MR$ , the influence of  $m_0/V_N$  and  $VR$  through volatilization effects on the equilibrium conversion behavior was low. Finally, it should be emphasized that for the range of simulated variables considering a single two-step cycle ( $n_{cycle} = 1$ ), the  $X_{Eq}$  values simulated were far below what would be necessary to obtain the biodiesel standard FAME content from EN 14214 biodiesel quality parameters (96.5% m/m)<sup>17</sup>.



**Figure 2.** Simulated values of equilibrium conversion,  $X_{Eq}$ , for different conditions (a) of  $m_0/V_N$  and  $MR$  at 240 °C; (b) of  $T$  and  $MR$  at constant  $VR = 0.6$ .

The influence of the number of cycles of two-step processes (reaction and separation) as a strategy to overcome the chemical equilibrium limitation was also studied. From the process implemented in this study, the  $X_{Eq}$  values for different simulated conditions of  $n_{cycle}$ ,  $T$  and  $MR$  are depicted in Figure 3. As  $m_0/V_N$  and  $VR$  had a low influence on the shift of chemical equilibrium, the  $VR$  was fixed constant at Figure 3. The hatched regions represent values of equilibrium conversions higher than 96.5%, the biodiesel standard FAME content. Due to the removal of acetic acid between the process cycles, by the Le Châtelier's principle, it is observed that with the addition of  $n_{cycle}$ , the chemical equilibrium conversion was shifted to the products direction, regardless of the process conditions. However, the minimum  $n_{cycle}$  required to achieve the biodiesel standard FAME content depended on the process variables. For example, at 240 °C, 9:1  $MR$  and 0.6  $VR$ , the 96.5% FAME content was achieved with 4 process cycles; as for process condition of 240 °C, 3:1  $MR$  and 0.6  $VR$ , it was necessary more than 6 cycles to achieve  $X_{FAME} \geq 0.965$ . Thus, it is necessary to optimize the process variables to overcome the chemical

equilibrium limitation and obtain the greater reactor productivity with the biodiesel standard FAME content.



**Figure 3.** Simulated values of equilibrium conversion,  $X_{Eq}$ , using different numbers of two-steps cycles (a) at different  $T$ , 7:1MR and 0.6 VR; (b) at different MR, 240 °C and 0.6 VR. The hatched regions represent  $X_{Eq} \geq 0.965$ .

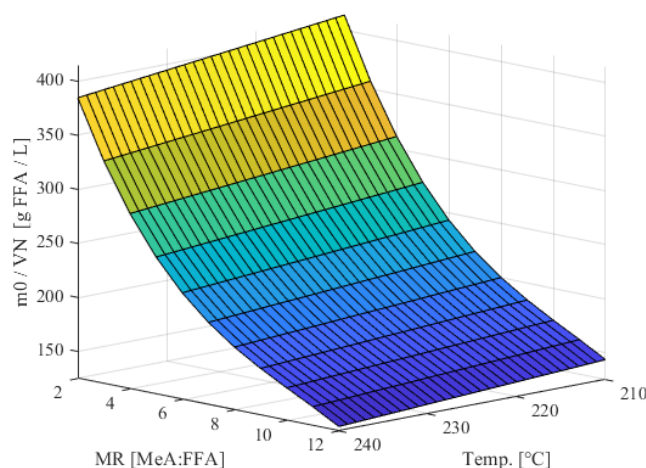
### 3.2 Process optimization

#### 3.2.1. The maximum fatty acid mass loading per reactor nominal volume

To ensure the reactor productivity with at least the FAME content of 96.5% for FAME (the constraint one in the Scheme 1), it is essential that the fatty acid mass loading be the maximum value considering the reactor physical limitations (the constraint two in the Scheme 1). Besides, for each operational condition of  $T$  and  $MR$ , there will be a different thermal expansion effect at the reaction system since the molar ratio is different. Thereat, to be respected the reactor physical limitations considering these effects, the maximum  $m_0/V_N$  value must be a function of the temperature and the excess ratio of methyl acetate. Moreover, to comply with the physical limitation of the reactor, a safety factor was adopted that is the expanded volume of the reaction liquid phase must occupy a maximum value of up to 90% of nominal reactor volume.

Based on preliminary simulations of the reaction system, regardless of operating condition, the highest value of expanded reaction volume was obtained at the chemical equilibrium concentration of the first reaction step ( $n_{cycle} = 1$ ). Therefore, for each point of the  $T$  and  $MR$  mesh, the maximum limit of  $m_0/V_N$  value was calculated by successive simulations.

That is, the maximum mass of FFA fed in the reactor,  $m_0/V_N$ , was calculated so that, at the equilibrium concentration of the first reaction step ( $n_{cycle} = 1$ ), the reaction liquid phase fills  $0.90V_N$ . The Figure 4 shows these maximum  $m_0/V_N$  values for the  $T$  and  $MR$  mesh. For a same nominal reactor volume, it is observed that the maximum value of fatty acid mass loading at reactor was strongly related to the MeA molar excess and there was a slight dependence on temperature variation. In other words, considering the influence of  $MR$  on  $m_0/V_N$ , for a same temperature, the greater the methyl acetate excess, the smaller the FFA mass fed ( $m_0/V_N$ ) so that the reactor physical limitations could be still respected. Regarding the  $T$  influence on maximum  $m_0/V_N$  value, the higher the temperature, the greater the reaction volume expansion. That is, for a same  $MR$  value and  $T_2 > T_1$ , the  $m_0/V_N$  value at  $T_2$  might be smaller than  $m_0/V_N$  value at  $T_1$  to compensate the higher expansion of reaction volume and respect the reactor physical limit.



**Figure 4.** Calculated values of maximum FFA mass fed ( $m_0/V_N$ ) considering the reactor physical limitations (the reaction liquid phase fills up to  $0.90V_N$ ) at different  $T$  and  $MR$  conditions.

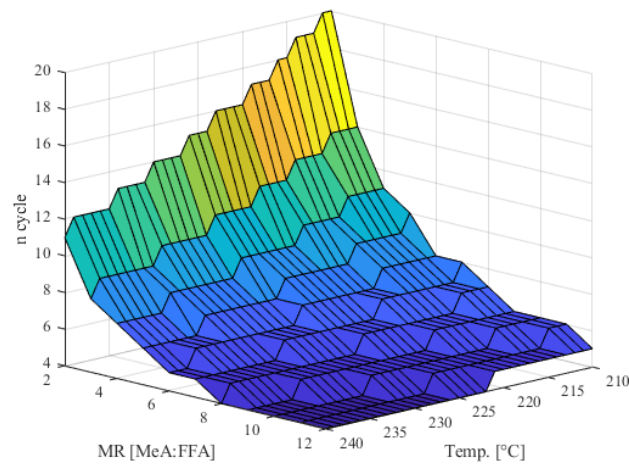
To obtain an empirical model to represent the maximum  $m_0/V_N$  values as a function of  $T$  and  $MR$ , a polynomial function was adjusted to the simulated values, according to Eq. 1. The overall  $R^2$  value was calculated equal to 0.9954. Through this model, for example, for 240 °C and 12:1 MeA:FFA, the maximum  $m_0/V_N$  feed will be 129.18 gFFA/ $L_{Nom}$  with 406.56 gMeA/ $L_{Nom}$ , so at the highest value of expanded reaction volume, the liquid phase will fill 90% of nominal reactor volume. Furthermore, for these operation conditions of  $T$  and  $MR$ , the  $VR = 0.588$  and the catalyst mass fed is 2.64g/ $L_{Nom}$  [at concentration of 4.5 g  $L^{-1}$ ].

$$\begin{aligned} \text{maximum } m_0/V_N = & 809.6 - 1.179 \cdot T - 111.6 \cdot MR + 0.1158 \cdot T \cdot MR + 8.031 \cdot MR^2 - \\ & 0.004773 \cdot T \cdot MR^2 - 0.2218 \cdot MR^3 \end{aligned} \quad (1)$$

### 3.2.2. The minimum number of two-step cycles

For the proposed process, the main objective was to obtain the maximum biodiesel productivity with at least the standard FAME content by EN 14214 (96.5% m/m)<sup>17</sup>. This requirement was mathematically transcribed to the optimization problem as the constraining equation at Scheme 1: at  $Rt_{total}$ ,  $x_{MFAME} \geq 0.965$ . As previously shown in the Figure 3, for each operational condition, there is a minimum value of two cycles required to achieve a 96.5% FAME content, " $n_{cycle}^{MIN}$ ". Therefore, for the FAME content constraint to be respected at each point  $(T, MR, n_{cycle})$  in the *RP* optimization presented (Scheme 1), it was necessary that  $n_{cycle} \geq n_{cycle}^{MIN}$ . In other words, since the main objective of the proposed process intensification is to obtain the biodiesel standard FAME content, the *RP* maximization at different operating conditions  $(T, MR, n_{cycle})$  was only feasible for values of  $n_{cycle}$  equal or greater than  $n_{cycle}^{MIN}$ .

Then, for each mesh point  $(T, MR)$ , the minimum cycles necessary to achieve  $x_{MFAME} \geq 0.965$  at end of the proposed process was calculated. The  $n_{cycle}^{MIN}$  calculation was performed through successive simulations considering that the residence time of reaction at each cycle tends to infinity,  $Rt \rightarrow \infty$ , therefore, ensuring that each reaction step always reaches its maximum conversion (the chemical equilibrium conversion). Furthermore, according to Figure 3, higher values of  $m_0/V_N$  result in higher FAME equilibrium conversion. Then, the  $n_{cycle}^{MIN}$  values were calculated considering the maximum  $m_0/V_N$  feed, Eq. 1, for each mesh point  $(T, MR)$ . These values are depicted in Figure 5. It is observed that higher the  $T$  and  $MR$  applied, which favors obtaining greater chemical equilibrium conversions, there were the lowest values for  $n_{cycle}^{MIN}$ . On the other hand, for smaller values of  $T$  and  $MR$ , the  $n_{cycle}^{MIN}$  values rose very much due to operational conditions that do not favor obtaining a high  $X_{Eq}$  value, and consequently, requiring more two-step cycles to reach the necessary FAME content. Finally, the search limit of  $n_{cycle}$  in the optimization problem was considered to be between  $[n_{cycle}^{MIN}, n_{cycle}^{MIN} + 5]$ .

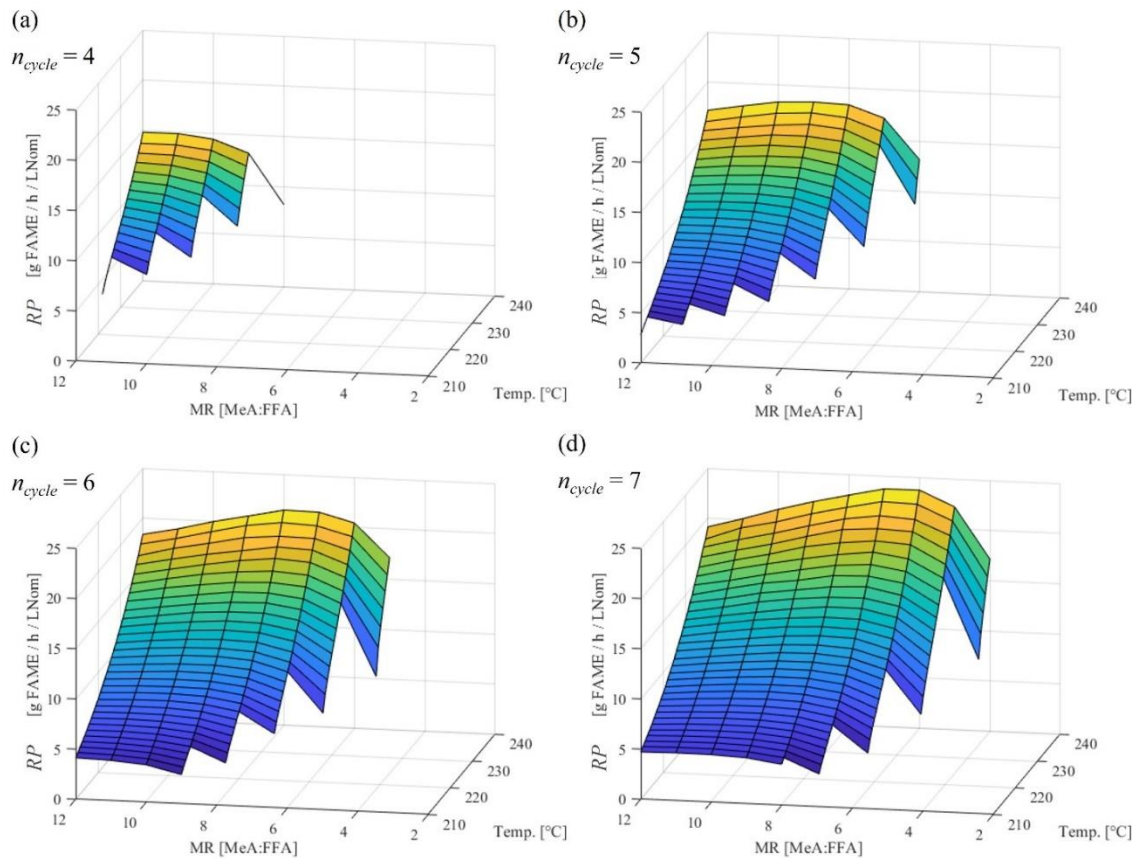


**Figure 5.** Simulated values of  $n_{cycle}^{MIN}$  for the points of  $T$  and  $MR$  mesh, at its maximum  $m_0/V_N$  value.

### 3.2.3. The $RP$ optimal surface and its optimized operational conditions

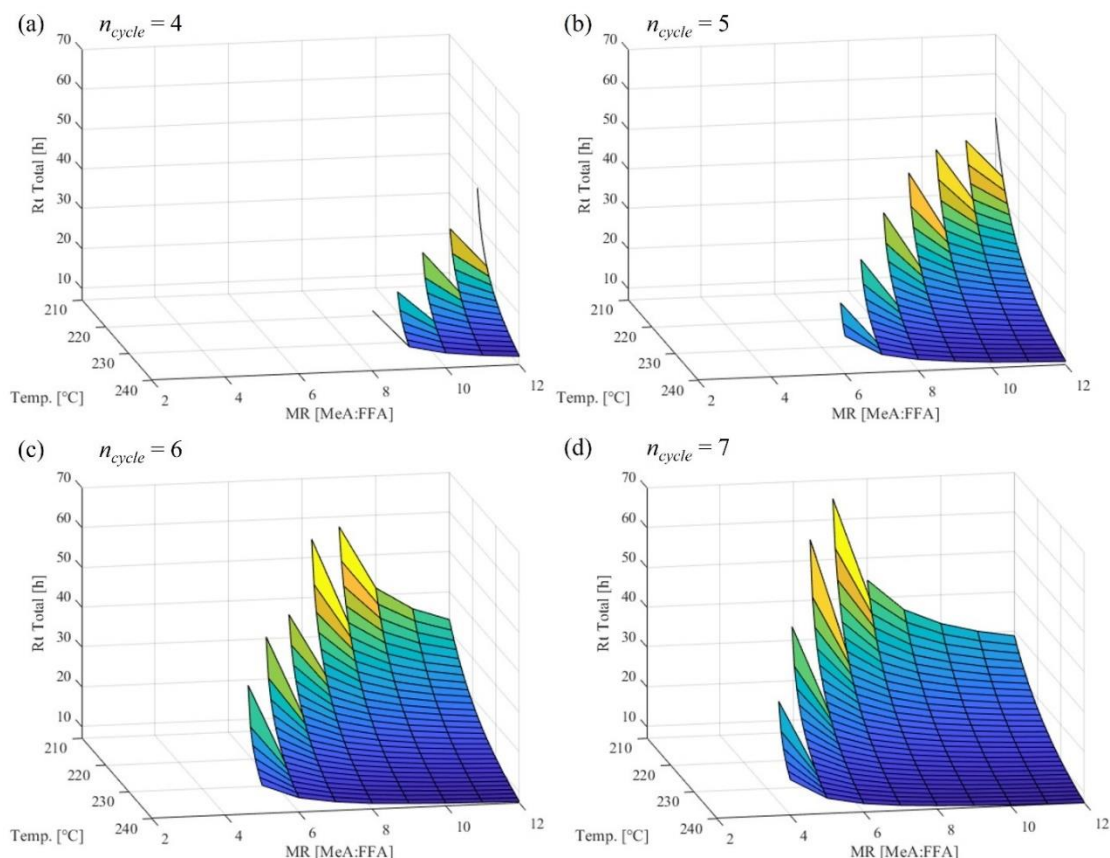
With the constraints of the optimization problem set defined (the maximum  $m_0/V_N$  feed and the search limit of  $n_{cycle}$ ), then the  $RP$  values could be maximized by optimizing the variables  $m_0/V_N$  and  $Rt_{total} = \sum Rt_i$  (Scheme 1). The optimal  $RP$  values with at least 96.5% FAME content for each mesh point ( $T$ ,  $MR$ ) and for different  $n_{cycle}$  values are depicted in Figure 6. It is observed through the  $RP$  profile that some its values referring to mesh points of  $T$  and  $MR$  are absent according to the simulated  $n_{cycle}$  value. This is because, for that number of two-step cycles between reaction and separation, at  $T$  and  $MR$ , it was impossible to reach  $X_{FAME} \geq 0.965$ , that is,  $n_{cycle} < n_{cycle}^{MIN}$ .





**Figure 6.** Calculated values of the maximum reactor productivity,  $RP$ , for the points of  $T$  and  $MR$  mesh and several values of two-steps cycles: **(a)**  $n_{cycle} = 4$ ; **(b)**  $n_{cycle} = 5$ ; **(c)**  $n_{cycle} = 6$  and **(d)**  $n_{cycle} = 7$ .

Once the optimal  $RP$  surface is obtained (Figure 6), it was possible to indicate the best operations conditions at the best reactor productivity values. Although the  $RP$  value increases as more two-step cycles are used, the analysis of the optimal operations conditions was carried out for different  $n_{cycle}$  values, so that external factors, such as the cost and availability of the separation unit operation, can easily influence the project decision making. Regarding the values of optimized variables, for the optimal  $RP$  values at all points  $(T, MR, n_{cycle})$ , the values of the optimized variable  $m_0/V_N$  tended to be equal to the maximum value of  $m_0/V_N$  (Eq.1). That is, to obtain the maximum  $RP$  values, the results demonstrated that it was necessary the maximum fatty acid mass loading per reactor nominal volume. For the optimized variable  $Rt_{total}$ , its values are depicted in Figure 7 for each mesh point  $(T, MR)$  and for different  $n_{cycle}$  values. As for Figure 6, some values of  $Rt_{total}$  at Figure 7 are absent for the  $n_{cycle} < n_{cycle}^{MIN}$  conditions.



**Figure 7.** Optimized values of the total reaction residence time,  $Rt_{total}$ , for the points of  $T$  and  $MR$  mesh and several values of two-steps cycles: (a)  $n_{cycle} = 4$ ; (b)  $n_{cycle} = 5$ ; (c)  $n_{cycle} = 6$  and (d)  $n_{cycle} = 7$ .

Regarding the behavior of optimal values of FAME reactor productivity through the temperature variation, at Figure 6, it is observed that the values of optimal reactor productivity increased with the temperature, regardless of the  $n_{cycle}$  value adopted. In parallel, at Figure 7, it is observed that the optimized  $Rt_{total}$  values decreased with the temperature, regardless of the  $n_{cycle}$  value adopted. This indicates that, although the light decreasing of the maximum  $m_0/V_N$  value for higher temperatures (Figure 4), the positive effects of temperature on kinetic constants and on chemical equilibrium shift stood out benefiting the achievement of higher  $RP$  values. Moreover, the  $RP$  indicator reached its highest values at 240°C, which is the maximum temperature limit adopted in the  $(T, MR)$  applied mesh. It should be noted that the 240°C was adopted as the maximum temperature limit of this study so that the applied transesterification system would not be in a supercritical state, avoiding undesirable reactions of thermal degradation<sup>16</sup>.

About the  $n_{cycle}$  influence on the proposed process, it is observed that the increase of two-step cycles enabled the use of more  $T$  and  $MR$  conditions that obtain at least 96.5% FAME content at end of the proposed process. Moreover, this increase at  $n_{cycle}$  also increases the  $RP$  values (Figure 6), that is, as more two-step cycles are used, at same  $T$  and  $MR$  conditions, the  $Rt_{total}$  value where  $x_{MFAME} \geq 0.965$  decreased (Figure 7). For example: if  $n_{cycle} = n_{cycle}^{MIN}(T, MR)$ , to reach the FAME content of 96.5%, all “ $n_{cycle}$ ” reactions needed to perform long enough to near reach the chemical equilibrium condition, that is, regions with lower kinetic rates to forward reaction. Similarly, if  $n_{cycle} = 1 + n_{cycle}^{MIN}(T, MR)$ ; the “ $n_{cycle}$ ” reactions would not perform until chemical equilibrium condition to reach the biodiesel standard FAME content, and this total time saved is enough to decrease the  $Rt_{total}$  and, consequently, to increase the  $RP$  value.

Regarding the influence of feed excess ratio of methyl acetate to FFA/FAME on  $RP$  values, it is observed that the indicator behavior presented a maximum/optimal value between the  $MR$  values used for each  $n_{cycle}$  (Figure 6). That is, there was an optimal operation point where a balance between the positive and negative effects of  $MR$  on the  $RP$  value occurred. As these positive effects, there are the kinetic rate increase and the shift of chemical equilibrium to the products direction; and as a negative effect, there is a decrease in the maximum value of FFA mass fed ( $m_0/V_N$ ) and consequently a decrease in  $RP$ . Moreover, these optimal operation values of  $MR$  were function of  $n_{cycle}$  and  $T$ , that is, for each condition of  $(n_{cycle}, T)$ , there was a  $MR$  optimal value that would result in the highest  $RP$  value. To find the  $MR$  values that corresponded to the highest  $RP$  ones, a smaller  $MR$  mesh ( $\Delta MR = 0.01$ ) was used. With that, these  $MR$  optimized conditions could be obtained with more significant numbers.

Different optimal  $RP$  values and its optimized operational conditions for different  $n_{cycle}$  values are shown in the Table 1. In this way, with the optimal  $RP$  values and its optimized operational conditions as a function of  $n_{cycle}$ , at each specific project case, the decision for the optimal configuration can be easily taken after evaluating external factors such as the equipment availability and the economic analysis. It can be observed that there was an increase in  $RP$  value for more two-step cycles at the optimal operations conditions. Moreover, for low  $n_{cycle}$  values, as there were fewer separation steps to remove acetic acid from the reaction mixture, therefore there was a greater need for higher  $MR$  values to overcome the chemical equilibrium limitation and achieve the biodiesel standard FAME content (96.5% m/m). It can also be seen that for higher  $MR$  values, its  $m_0/V_N$  value was smaller and consequently it would present a smaller  $RP$  value. Similarly, in high  $n_{cycle}$  values, due to the greater number of separation steps and its

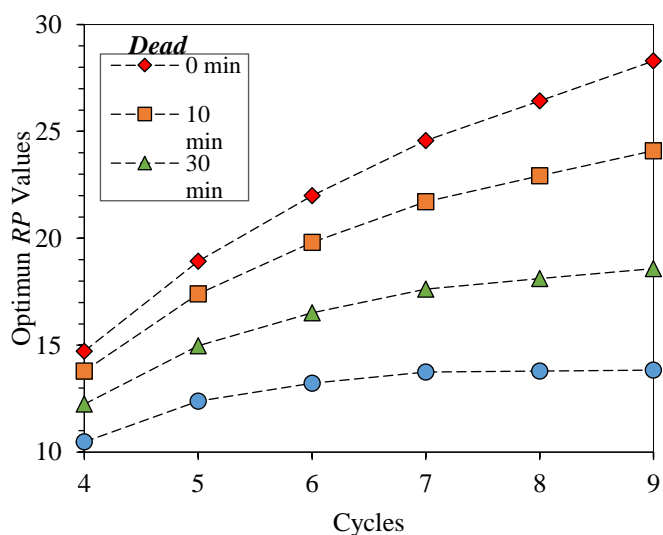
greater influence to overcome the chemical equilibrium limitation, it was possible to adopt the smallest  $MR$  values and with its higher  $m_0/V_N$  value, higher  $RP$  values were obtained. In addition, for the optimal  $RP$  values at all points  $(T, MR, n_{cycle})$ , it was observed that the optimized  $Rt_i$  values tend to be equal to each other ( $Rt_{total} \rightarrow Rt_i \cdot n_{cycle}$ ). In other words, the reaction operation under conditions close to equilibrium conversions, due to lower kinetic rates to forward reaction, causes a decrease in the  $RP$  values. With that, the  $Rt_i$  values tend to be equal to each other so that each reaction step remain operating equally at the highest possible reaction rates.

**Table 1.** The optimal calculated values of  $RP$  from the proposed process intensification and its optimal operations conditions for different number of two-steps applied at the process.

$n_{cycle}$	$T^*$ [°C]	$MR^*$ [MeA:FFA]	$m_0/V_N^*$ [gFFA/L <sub>Nom</sub> ]	$Rt_{total}^*$ [h]	$Rt_i^*$ [h]	$RP^*$ [g FAME h <sup>-1</sup> L <sub>Nom</sub> <sup>-1</sup> ]
<b>4</b>	240	10.93	143.52	9.87	2.47	14.72
<b>5</b>	240	8.43	176.53	9.45	1.89	18.93
<b>6</b>	240	7.27	196.05	9.03	1.50	22.00
<b>7</b>	240	6.35	215.42	8.88	1.27	24.57
<b>8</b>	240	5.85	227.65	8.73	1.09	26.43
<b>9</b>	240	5.38	240.60	8.61	0.96	28.29

The data from Table 1 was generated considering only the influence of the residence reaction time at  $RP$  value, that is, at the process simulations it was disregarded the dead times between reaction operations due to the heating or preparation/cleaning/maintenance period. However, the influence of dead times between operations in the optimal  $RP$  values would be higher as the higher the number of two-step cycles. The Figure 8 shows the optimal calculated values of  $RP$  at its optimal operation conditions (presented in Table 1) for several dead times values between reaction operations. From the Figure 8, for the same  $n_{cycle}$  and its optimal operations conditions, it can be observed that the longer the dead time to be considered, smaller would be the value of reactor productivity of the proposed process. Moreover, it is possible to note that the shorter the dead time values, the positive impact at indicator values from higher  $n_{cycle}$  values were more pronounced. As the dead time between the reaction steps increases, the increase in  $RP$  values resulting from the use of higher  $n_{cycle}$  values contrasted with the

negative effect on  $RP$  values due to the greater total dead time, resulting in a less pronounced increasing. That is, if the dead time between reaction steps is small, the strategy of using more  $n_{cycle}$  would bring a greater relative gain in FAME reactor productivity.



**Figure 8.** Calculated values of the optimal reactor productivity,  $RP$ , at its optimal operation conditions for different dead times values between reaction operations.

### 3.3 Process validation

For the optimal operational condition of  $n_{cycle} = 5$  at Table 1 ( $m_0/V_N^* = 176.53$  gFFA/L<sub>Nom</sub>,  $MR^* = 8.43$ ,  $T^* = 240$  °C and  $Rt_{total}^* = 9.45$  h), five experimental cycles of the two-step process between reaction and separation were carried in order to validate the optimization procedure. The experimental and calculated data of FAME mass fraction at end of each cycle of this operational condition are shown in the Table 2.

**Table 2.** The experimental and calculated data of FAME mass fraction at end of each cycle for  $m_0/V_N^* = 176.53$  gFFA/L<sub>Nom</sub>,  $MR^* = 8.43$ ,  $T^* = 240$  °C and  $Rt_{total}^* = 9.45$  h.

<i>end of</i>	FAME mass fraction	
	Calculated	Experimental
$n_{cycle} = 1$	0.5303	0.5029
$n_{cycle} = 2$	0.7641	0.7885
$n_{cycle} = 3$	0.8779	0.8864
$n_{cycle} = 4$	0.9359	0.9480
$n_{cycle} = 5$	0.9661	0.9651

Through the experimental and calculated results presented in the Table 2, it is observed that proposed process intensification for biodiesel production from the applied transesterification system was efficient to overcome the chemical equilibrium limitation and reach the requirement of a biodiesel standard content of free fatty methyl esters (96.5% m/m). Moreover, it can be seen that the that calculated values of the process intensification for biodiesel production from the applied transesterification system provided a good prediction of the experimental results. For these values, the overall  $R^2$  value was calculated equal to 0.9934. With this, the optimization strategy adopted in this work, as well as its different optimized operational conditions for different  $n_{cycle}$ , were experimentally validated.

#### 4. Conclusion

In this work, it was proposed a study and an optimization for a process intensification for biodiesel production from free fatty acid and methyl acetate. This process intensification was proposed as a set of two-step cycles between reaction and separation in order to overcome the chemical equilibrium limitation of the reaction system and reach the requirement of a biodiesel standard content of free fatty methyl esters (96.5% m/m). Moreover, this equilibrium conversion limitation was first investigated to understand and quantify the influence of the process variables. The influence of the number of cycles of two-step processes (reaction and separation) proved to be very relevant to overcome the equilibrium limitation, requiring at least  $n_{cycle}^{MIN}$  process cycles to achieved 96.5% FAME content. At process optimization, to ensure physical limitation constraint, the maximum  $m_0/V_N$  values, considering an expanded safety

factor, was simulated and adjusted as a function of  $T$  and  $MR$ . Similarly, to ensure a feasible search limit of  $n_{cycle}$ , the necessary  $n_{cycle}^{MIN}$  values to achieve the first constraint,  $x_{M FAME} \geq 0.965$  at end of the proposed process, was calculated. With that, the  $RP$  optimal surface was maximized by optimizing the variables  $m_0/V_N$  and  $Rt_{total} = \sum Rt_i$ . Regarding the values of optimized variables, for the optimal  $RP$  values at all points  $(T, MR, n_{cycle})$ , the optimized  $m_0/V_N$  values tended to be equal to the maximum value of  $m_0/V_N$ ; and the  $Rt_i$  values tend to be equal to each other so that each reaction step. Moreover, it is observed that the  $RP$  optimal values increased with the temperature, increased with the  $n_{cycle}$  value adopted, and presented a maximum/optimal value between the  $MR$  values. With the optimal  $RP$  surface and its optimized operational conditions, at each specific project case, the decision for the optimal configuration can be easily taken after evaluating external factors such as the equipment availability and the economic analysis. Finally, at the optimal operations condition, five experimental cycles of the two-step process between reaction and separation were carried. The experimental results showed that the process simulations provide a good prediction and was efficient to overcome the chemical equilibrium limitation to the reaction system.

## 5. Acknowledgements

The authors wish to thank CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for scholarships and to CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) for niobium phosphate supply.

## 6. References

- (1) M.F. Othman, A. Adam, G. Najafi, R. Mamat, Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 80 (2017) 694–709. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.140>.
- (2) M.I. Taipabu, K. Viswanathan, W. Wu, Z.K. Nagy, Production of renewable fuels and chemicals from fats, oils, and grease (FOG) using homogeneous and heterogeneous catalysts: Design, validation, and optimization, *Chemical Engineering Journal*. 424 (2021) 130199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130199>.

- (3) L.F. Chuah, S. Yusup, A.R. Abd Aziz, A. Bokhari, J.J. Klemeš, M.Z. Abdullah, Intensification of biodiesel synthesis from waste cooking oil (Palm Olein) in a Hydrodynamic Cavitation Reactor: Effect of operating parameters on methyl ester conversion, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 95 (2015) 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.06.018>.
- (4) Y. Natarajan, A. Nabera, S. Salike, V. Dhanalakshmi Tamilkkuricil, S. Pandian, M. Karuppan, A. Appusamy, An overview on the process intensification of microchannel reactors for biodiesel production, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 136 (2019) 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.12.008>.
- (5) C.A.G. Quispe, C.J.R. Coronado, J.A. Carvalho Jr., Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 27 (2013) 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>.
- (6) Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Processing Technology*. 90 (2009) 1502–1514. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.016>.
- (7) K. Neumann, K. Werth, A. Martín, A. Górak, Biodiesel production from waste cooking oils through esterification: Catalyst screening, chemical equilibrium and reaction kinetics, *Chemical Engineering Research and Design*. 107 (2016) 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.11.008>.
- (8) J.R. Pacheco, H.G.D. Villardi, R.M. Cavalcante, A.F. Young, Biodiesel production through non-conventional supercritical routes: Process simulation and technical evaluation, *Energy Conversion and Management*. 251 (2022) 114998. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114998>.
- (9) A. Casas, J.R. Ruiz, M.J. Ramos, A. Pérez, Effects of Triacetin on Biodiesel Quality, *Energy & Fuels*. 24 (2010) 4481–4489. <https://doi.org/10.1021/ef100406b>.



- (10) A. Alegría, J. Cuellar, Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid, *Applied Catalysis B: Environmental*. 179 (2015) 530–541. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.057>.
- (11) L.N. Brondani, J.S. Ribeiro, F. Castilhos, A new kinetic model for simultaneous interesterification and esterification reactions from methyl acetate and highly acidic oil, *Renewable Energy*. 156 (2020) 579–590. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.063>.
- (12) M. Banchemo, R.D. Kusumaningtyas, G. Gozzelino, Reactive distillation in the intensification of oleic acid esterification with methanol – A simulation case-study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20 (2014) 4242–4249. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.027>.
- (13) M. Banchemo, G. Gozzelino, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-catalyzed kinetics of fatty acids esterification for reactive distillation process simulation, *Chemical Engineering Research and Design*. 100 (2015) 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.043>.
- (14) F. Ketzer, F. de Castilhos, An assessment on kinetic modeling of esterification reaction from oleic acid and methyl acetate over USY zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*. 314 (2021) 110890. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110890>.
- (15) M. al Alves, N.S. Pinheiro, L.N. Brondani, D. Celante, F. Ketzer, F. Castilhos, Assessment of niobium phosphate as heterogeneous catalyst in esterification with methyl acetate, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. (2019) jctb.6124. <https://doi.org/10.1002/jctb.6124>.
- (16) L.N. Brondani, L.J. Visioli, F. de Castilhos, Kinetic and Nonideal VLE Modeling for Transesterification Reactions from FFA and Methyl Acetate at High Temperature and Pressure Considering Volatilization Effects/Influence, *Industrial & Engineering*

- Chemistry Research. 60 (2021) 14815–14829. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02395>.
- (17) European Standard EN 14214. Automotive fuels. Fatty acid methylesters (FAME) for diesel engines. Requirements and test methods; 2008., (n.d.).
- (18) A. Tuchlenski, A. Beckmann, D. Reusch, R. Düssel, U. Weidlich, R. Janowsky, Reactive distillation — industrial applications, process design & scale-up, *Chemical Engineering Science*. 56 (2001) 387–394. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00240-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00240-2).
- (19) N. Boon-anuwat, W. Kiatkittipong, F. Aiouache, S. Assabumrungrat, Process design of continuous biodiesel production by reactive distillation: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 92 (2015) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.025>.
- (20) M.D. López-Ramírez, U.M. García-Ventura, F.O. Barroso-Muñoz, J.G. Segovia-Hernández, S. Hernández, Production of Methyl Oleate in Reactive-Separation Systems, *Chemical Engineering & Technology*. 39 (2016) 271–275. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500423>.
- (21) Z. Qiu, L. Zhao, L. Weatherley, Process intensification technologies in continuous biodiesel production, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 49 (2010) 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.03.005>.
- (22) N. Boon-anuwat, W. Kiatkittipong, F. Aiouache, S. Assabumrungrat, Process design of continuous biodiesel production by reactive distillation: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 92 (2015) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.025>.
- (23) N.P. Asri, S. Machmudah, Wahyudiono, Suprpto, K. Budikarjono, A. Roesyadi, M. Goto, Palm oil transesterification in sub- and supercritical methanol with

- heterogeneous base catalyst, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 72 (2013) 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.07.003>.
- (24) E.G. Al-Sakkari, O.M. Abdeldayem, S.T. El-Sheltawy, M.F. Abadir, A. Soliman, E.R. Rene, I. Ismail, Esterification of high FFA content waste cooking oil through different techniques including the utilization of cement kiln dust as a heterogeneous catalyst: A comparative study, *Fuel*. 279 (2020) 118519. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118519>.
- (25) [T. ZENG, D.; YANG, L.; FANG, Process optimization, kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production by supercritical methanol transesterification with CH<sub>3</sub>ONa catalyst., *Fuel*. 203 (2017) 739–748.
- (26) S. KÜRÜM, Z. FONYO, Ö.M. KUT, DESIGN STRATEGY FOR ACETIC ACID RECOVERY, *Chemical Engineering Communications*. 136 (1995) 161–176. <https://doi.org/10.1080/00986449508936359>.
- (27) J. Gmehling, J. Menke, J. Krafczyk, K. Fischer, A data bank for azeotropic data — status and applications, *Fluid Phase Equilibria*. 103 (1995) 51–76. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)02569-M](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)02569-M).
- (28) A.L.B. Nunes, F. Castilhos, Chemical interesterification of soybean oil and methyl acetate to FAME using CaO as catalyst, *Fuel*. 267 (2020) 117264. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117264>.
- (29) L.N. Brondani, S.S. Simoes, D. Celante, F. Castilhos, Kinetic Modeling of Supercritical Interesterification with Heterogeneous Catalyst to Produce Methyl Esters Considering Degradation Effects, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 58 (2019) 816–827. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04715>.
- (30) M. Schwaab, E.C. Biscaia, J.L. Monteiro, J.C. Pinto, Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization, 63 (2008) 1542–1552. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.11.024>.

- (31) R. Eberhart, J. Kennedy, A New Optimizer Using Particle Swarm Theory, (n.d.) 39–43.

## 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O uso de acetato de metila como receptor acila se apresenta como uma estratégia promissora para a produção de biodiesel livre de glicerol. Via catálise ácida, o acetato de metila pode ser utilizado como reagente em excesso na conversão à ésteres metílicos de ácido graxos a partir de triglicerídeos por interesterificação e a partir de ácidos graxos por transesterificação. Assim, esta rota produtiva também viabiliza a utilização de matérias-primas alternativas, com alto teor de acidez, pois o meio ácido evita a reação paralela e indesejável de saponificação. Além do mais, fazendo-se o uso de catalisadores heterogêneos ácidos, as etapas de separação e purificação do sistema reacional são facilitadas, o que, conseqüentemente, diminui os custos de produção.

Neste contexto, a importância da reação de transesterificação de ácidos graxos é mais proeminente quanto maior for a acidez da matéria-prima, pois a conversão destes ácidos impacta diretamente no rendimento a biodiesel. No entanto, a rota de transesterificação heterogênea de ácidos graxos com acetato de metila apresenta alta dependência do equilíbrio químico e conseqüente baixas conversões à biodiesel. Com isso, ainda há a necessidade de se apresentar estudos mais detalhados sobre os fenômenos que influenciam a baixa conversão desta rota, como a volatilização de alguns compostos e a grande dependência do equilíbrio químico; e principalmente apresentar e otimizar o processo de forma que atenda a principal exigência de produção de biodiesel, uma composição mássica mínima de ésteres no produto final de 96,5%.

Primeiramente, neste trabalho foi realizado um estudo detalhado sobre os fenômenos que influenciam e resultam na baixa conversão da rota de transesterificação heterogênea de ácidos graxos com acetato e metila. Assim, foi proposto um modelo matemático para auxiliar na compreensão de tais fenômenos sob as condições operacionais de reator batelada autógeno, sob altas temperaturas e altas pressões, abaixo das condições supercríticas de mistura. Esta modelagem considerou a influência simultânea da volatilização dos componentes, do equilíbrio não-ideal de fases, da cinética reacional e do equilíbrio químico. Além do mais, o modelo proposto foi composto por dois modelos principais: um modelo termodinâmico e um modelo cinético. O modelo termodinâmico foi responsável por providenciar o cálculo e atualização de variáveis como pressão e concentrações nas fases líquida e vapor, e o modelo cinético foi responsável por providenciar o cálculo e atualização de variáveis como a concentração em meio líquido devido ao avanço reacional.

Para a proposição do modelo termodinâmico, uma vez que as características específicas do sistema garantem uma alta difusividade na interfase líquido-vapor, foi considerado que a transferência de massa até o seio das fases líquida e vapor é alta o suficiente para não limitar o processo de equilíbrio de fases. Com isso, as equações do modelo termodinâmico foram baseadas no critério de isofugacidade na interface líquido-vapor. Ademais, devido as condições operacionais de altas temperaturas e altas pressões, e conseqüentemente a proximidade da região do ponto crítico de mistura, a não idealidade das fases foi modelada através da metodologia “ $\varphi - \varphi$ ”. Para a proposição do modelo reacional, as equações foram baseadas no balanço material para um reator fechado em regime batelada.

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade (modelo termodinâmico) e para o cálculo das taxas cinéticas (modelo cinético), diferentes abordagens de cálculo foram aplicadas, testadas e tiveram seus parâmetros estimados para um conjunto de dados experimentais da reação de transesterificação entre ácido oleico e acetato de metila catalisado por fosfato de nióbio. Para o cálculo do coeficiente de fugacidade, utilizou-se duas abordagens distintas: o método de cálculo utilizando a Equação de Estado de Peng-Robinson e a regra de mistura à dois parâmetros de van der Waals; e o método de cálculo utilizando Correlações de Estados Correspondentes e hipótese de misturas assimétricas. Para o cálculo das taxas cinéticas, utilizou-se quatro combinações entre: mecanismo pseudo-homogêneo ou mecanismo heterogêneo de Eley-Rideal, e cálculo da taxa da reação inversa independente ou através da estimativa da constante de equilíbrio para a reação através de leis de contribuição de grupo.

Experimentalmente, os dados de fração mássica ao longo do tempo reacional, em condições de coexistência de fases (líquido e vapor), foram obtidos e mensurados através da análise por cromatografia gasosa utilizando o método de quantificação via padrão interno. A pressão também foi analisada como variável resposta dos experimentos. Além do mais, realizou-se experimentos com diferentes condições experimentais de temperatura entre 210 e 240 °C, razão molar de excesso de reagente entre 2:1, 7:1 e 12:1, e volume reacional inicialmente alimentado de 100, 250 e 400 mL.

Após a etapa de estimação dos parâmetros, foi realizado a avaliação matemática estatística para obter a melhor combinação entre as diferentes abordagens adotadas para o cálculo do coeficiente de fugacidade e para o cálculo das taxas cinéticas. Para validação estatística, utilizou-se as metodologias de cálculo para erro médio, coeficiente de correlação entre os parâmetros e para o coeficiente de Akaike. O modelo que apresentou melhores resultados estatísticos e conseqüentemente foi adotado no decorrer do trabalho foi o que adotou a hipótese cinética de mecanismo pseudo-homogêneo com cálculo independente da taxa da

reação inversa, e utilizou a Equação de Estado de Peng-Robinson e a regra de mistura à dois parâmetros de van der Waals.

Por fim desta primeira etapa, a principal hipótese deste trabalho, acerca da influência simultânea da volatilização dos componentes, foi avaliada. Experimentalmente, obteve-se diferentes perfis cinéticos de fração mássica para condições experimentais similares, porém variando apenas as condições de volume inicialmente preenchido, os quais apresentam diferentes razões iniciais entre volume preenchido e *headspace*. Assim, demonstrou-se que há influência resultante no perfil cinético devido a diferença na taxa de volatilização para a fase vapor. Pois, uma vez que a disponibilidade de uma maior *headspace* resulta em uma maior taxa de volatilização, e como há uma grande diferença entre as volatilidades dos componentes do sistema aplicado de transesterificação, as concentrações em meio líquido variam mais quanto maior for a transferência de massa para a fase vapor.

Além do mais, comparou-se a capacidade de ajuste de um modelo contendo a hipótese sobre influência da volatilização e de um modelo similar, porém com uma única hipótese antagônica. Este modelo com hipótese antagônica considerava que não há variação na concentração da fase líquida devido as diferentes taxas de volatilização. Através de testes estatísticos comparativos, pode-se comprovar a necessidade do uso da hipótese sobre a volatilização dos componentes e seus efeitos. Assim, comprovou-se que a hipótese principal deste trabalho é necessária para a obtenção de um modelo representativo aos fenômenos ocorridos no sistema reacional de transesterificação aplicado, principalmente quando este for utilizado para predição de dados reacionais sob diferentes taxas de volatilização. Como exemplo de tais casos, citam-se as condições experimentais com diferentes razões entre volume inicialmente preenchido e *headspace* e ou dimensionamento de processos de *scale-up*.

Num segundo momento, com a validação do uso do modelo matemático para as condições operacionais estudadas, objetivou-se avaliar, através de simulações do modelo proposto, a influência do equilíbrio químico sobre o sistema reacional. Com isso, obteve-se que a conversão da reação de esterificação de ácido oleico com acetato de metila é fortemente influenciada pelo equilíbrio químico. Além do mais, para o sistema reacional estudado em uma única etapa e dentro das condições operacionais de temperatura, de excesso molar e de volume inicialmente alimentado, a conversão máxima foi menor do que 70%. Ou seja, uma conversão muito aquém da necessária para atingir o mínimo padrão de ésteres metílicos de ácido graxos para o biodiesel (96,5% m/m).

Devido essa forte limitação do equilíbrio químico, tornou-se necessário adotar estratégias operacionais para favorecer a reação direta e conseqüentemente atingir o objetivo

de ao menos 96,5% de conversão de ácido graxo em FAME. Baseado no princípio de Le Chatelier, analisou-se deslocar o equilíbrio químico através: 1) da alteração de temperatura reacional; 2) do uso de altos valores de excesso de reagente e 3) da remoção de produtos.

- *Alteração na temperatura:* Devido a característica endotérmica reacional, o aumento de temperatura deslocou o equilíbrio químico na direção dos produtos. No entanto, condições operacionais acima do ponto crítico de mistura (~ 250 °C) ocasionaram reações térmicas indesejadas e conseqüentemente menores valores de rendimento à FAME. Ademais, a formação de produtos de degradação tendeu a distanciar o produto final das exigências normativas ao biodiesel, surgindo assim a indesejada necessidade de conseqüentes operações de purificação e adequação.
- *Excesso de reagente (MeA):* A adição de maiores valores de excesso de reagente apresentou uma grande influência no favorecimento da reação direta. No entanto, para um mesmo volume reacional, quanto maior o excesso de MeA menor seria a produção mássica final de FAME, pois haveria uma massa inicialmente menor de ácidos graxos. Assim, há um equilíbrio ótimo do uso de excesso de reagentes entre sua influência no equilíbrio químico e na produtividade à FAME.
- *Remoção de produtos:* A remoção de produtos foi outra alternativa para o favorecimento do equilíbrio na direção da reação direta. Além do mais, devido a grande diferença no ponto de ebulição entre os produtos a pressões ambiente (FAME = 350,0°C e AAc = 118,1°C), operações unitárias baseadas em princípios de volatilização seriam extremamente facilitadas. No entanto, o ácido acético apresenta ponto de ebulição superior ao do acetato de metila (MeA = 57,1°C). Com isso, estratégias de remoção de solventes concomitante com o avanço reacional e fundamentadas nesta propriedade físico-química, como a técnica de destilação reativa, se tornariam complexas e menos eficiente. Pois haveria preferencialmente a remoção do reagente frente ao produto, o que conseqüentemente influenciaria negativamente na conversão e no deslocamento do equilíbrio químico para a reação direta. Assim, processos sequenciais entre reação e operações baseadas na diferença de volatilidade dos compostos para a remoção de produtos, principalmente a remoção do ácido acético, tornaram-se boas opções de técnicas para se alcançar conversões próximas de 96,5% de ácido graxos à FAME.



Assim, a fim de superar a limitação do equilíbrio químico do sistema reacional, foi proposto o estudo e a otimização de um processo de intensificação para a produção de biodiesel a partir de ácidos graxos livres e acetato de metila. Esta intensificação do processo foi proposta como um conjunto de ciclos de duas etapas subsequentes: a reação de transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila e as operações de separação para remoção de produtos. Sendo esta etapa de separação responsável principalmente pela remoção do ácido acético da mistura anteriormente a uma nova etapa reacional, o que conseqüentemente favorece o deslocamento do equilíbrio químico.

Com o processo proposto, um estudo de otimização foi realizado visando obter a maior produtividade do reator ao final do processo, “*RP*”, para diferentes condições operacionais. A produtividade do reator ao final do processo foi definida como a produção mássica de FAME por tempo reacional por volume nominal do reator [ $\text{g FAME h}^{-1} \text{L}_{\text{Nom}}^{-1}$ ]. Além do mais, as otimizações foram realizadas considerando a exigência da obtenção final de um teor padrão de ésteres metílicos graxos livres no biodiesel (96,5% m/m). Foram selecionadas como condições operacionais para este estudo: a razão inicialmente alimentada entre a massa de ácidos graxos e o volume nominal do reator ( $m_0/V_N$ ); a razão molar de excesso de aceto de metila (*MR*); a temperatura reacional (*T*); o número de ciclos do processo de duas etapas: reação e separação ( $n_{\text{cycle}}$ ) e o tempo de residência reacional para cada ciclo do processo de duas etapas (*Rt*). Assim, com o auxílio de valores ótimos de *RP* em diferentes condições operacionais, possibilitou-se que decisões de projetos possam ser facilmente tomadas sobre as melhores configurações operacionais para distintas especificações financeiras e técnicas.

Para maximizar a produtividade do reator com ao menos 96,5% de conversão à FAME, foi essencial que o valor de  $m_0/V_N$  seja máximo e que principalmente respeite as limitações físicas do reator. Assim, o valor ótimo de  $m_0/V_N$  foi calculado em função de *T* e *MR* de forma que o volume expandido da fase líquida reacional ocupe um valor máximo de até 90% do volume nominal do reator. Após, com os valores simulados, foi proposta uma função  $m_0/V_N = f(T, MR)$ .

Devido a exigência de obtenção de ao menos 96,5% de teor de FAME, um estudo acerca da influência do número de ciclos do processo de duas etapas,  $n_{\text{cycle}}$ , neste objetivo foi realizado. Primeiramente, observou-se que há uma grande influência de  $n_{\text{cycle}}$  na conversão à FAME, ratificando a alta limitação do equilíbrio químico e a eficiência do processo em a transpor. Quanto maior o número de ciclos de duas etapas utilizados, mais efetiva será a técnica ao transpor a limitação do equilíbrio químico. Na sequência, para diferentes valores de *T* e *MR* no seu valor ótimo de  $m_0/V_N$ , foram calculadas as quantidades de ciclos mínimos necessários,

$n_{cycle}^{MIN}$ , para que seja possível atingir  $X_{FAME} \geq 0.965$  ao final do processo de intensificação proposto. Foi observado que quanto maior os valores operacionais de  $T$  e  $MR$ , os quais favorecem a obtenção de maiores conversões de equilíbrio químico, há os valores mínimos encontrados para  $n_{cycle}^{MIN}$ . Por outro lado, para valores operacionais menores de  $T$  e  $MR$ , os valores de  $n_{cycle}^{MIN}$  aumentam muito devido às condições operacionais que não favorecem a obtenção de altos valores de conversões de equilíbrio e, portanto, requerem mais ciclos de duas etapas para atingir o teor de FAME necessário.

Com a estratégia de otimização objetivando encontrar valores ótimos de  $RP$  para diferentes condições operacionais ( $T$  e  $MR$ , no seu valor ótimo de  $m_0/V_N$ , e  $n_{cycle} \geq n_{cycle}^{MIN}$ ) foi possível obter uma função do tipo superfície para valores de  $RP$  ao longo destas diferentes condições operacionais.

Com relação ao comportamento dos valores ótimos de  $RP$  através da variação de temperatura, observou-se que os há um aumento destes com o acréscimo da temperatura, independentemente do valor de  $n_{cycle}$  adotado. Isso indica que, embora a diminuição do valor de  $m_0/V_N$  para temperaturas mais altas tenha um efeito negativo direto sobre os valores de  $RP$ , os efeitos positivos da cinética e do deslocamento do equilíbrio químico devido ao aumento da temperatura se destacam e, então, beneficiam a obtenção de melhores valores de  $RP$ . Além disso, o indicador  $RP$  atingiu seus maiores valores em 240°C, que é o limite máximo de temperatura adotado para que o sistema de transesterificação aplicado não entre em regime supercrítico e assim evite reações indesejáveis de degradação térmica.

Sobre a influência do  $n_{cycle}$  no perfil do indicador  $RP$ , observou-se que o aumento  $n_{cycle}$  viabilizava a utilização de mais condições  $T$  e  $MR$  a atingirem pelo menos 96,5% de teor de FAME ao final do processo proposto. Além disso, nas mesmas condições  $T$  e  $MR$ , esse aumento em  $n_{cycle}$  também aumentou os valores obtidos de  $RP$ , ou seja, à medida que mais ciclos de duas etapas são usados, o valor de  $Rt_{total}$  onde  $X_{FAME} = 0.965$  diminui.

Com relação à influência de  $MR$  nos valores de  $RP$ , observou-se que o comportamento do indicador apresentou uma inflexão, um valor máximo/ótimo entre os valores de  $MR$  utilizados. Ou seja, existe um ponto ótimo de operação onde há um equilíbrio entre os efeitos positivos e negativos ao valor de  $RP$  devido ao aumento de  $MR$ . Como efeitos positivos, estão o aumento da taxa cinética e o deslocamento do equilíbrio químico para a direção dos produtos; e como efeito negativo, há uma diminuição no valor ótimo de  $m_0/V_N$  e conseqüentemente uma diminuição na produtividade reacional.

Uma vez que a superfície  $RP$  ótima foi obtida, foi possível calcular as melhores condições de operação para alcançar os melhores valores do indicador. Embora o valor de  $RP$  aumente à medida que mais ciclos de duas etapas são usados, a análise das condições ótimas de operação foi realizada para diferentes valores de  $n_{cycle}$ , de modo que fatores externos, como custo e disponibilidade da operação da unidade de separação, possam influenciar facilmente a tomada de decisão do projeto. Além do mais, a influência do tempo morto entre ciclos de processos nos valores do indicador  $RP$  também foi avaliada.

Por fim, dados experimentais em condições ótimas de operação do processo proposto foram obtidos e comparados com os resultados das otimizações/simulações. Para a condição operacional ideal de  $n_{cycle} = 5$  ( $m_0/V_N = 176.53$ , gFFA/ $L_{Nom}$ ,  $MR = 8.43$ ,  $T = 240$  °C e  $Rt = 1.89$  h), cinco ciclos experimentais do processo de duas etapas entre reação e separação foram realizados. Através dos resultados, observa-se que os valores calculados fornecem uma boa previsão, obtendo  $R^2$  igual a 0,9975. Além do mais, observou-se experimentalmente que através da sequência de processos propostos foi possível a obtenção de biodiesel seguindo a principal exigência ao biocombustível, a do teor padrão mínimo de ésteres metílicos graxos livres de 96,5% m/m.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi investigado a produção de ésteres metílicos através da reação de transesterificação de ácido oleico com acetato de metila catalisada por fosfato de nióbio. Através de dados experimentais sob diferentes condições operacionais de reação, os efeitos simultâneos da volatilização dos componentes, da cinética reacional, do equilíbrio de fases e do equilíbrio químico foram avaliados. Observou-se que tais efeitos devem ser avaliados em concomitância, principalmente quando se objetiva a compreensão de sistemas com diferentes condições de volatilização. Como exemplo, demonstrou-se tal importância através dos diferentes perfis cinéticos obtidos para experimentos com condições operacionais idênticas (mesma temperatura, razão de excesso e concentrações), porém variando a quantidade inicialmente alimentada ao reator, e conseqüentemente variando apenas as razões entre o volume reacional e o volume de *headspace*.

Para que fosse possível a avaliação destas influências conjuntas no sistema reacional, um modelo matemático conjunto (modelo cinético e modelo termodinâmico) foi proposto. O modelo matemático mais adequado foi aquele que concomitantemente utilizou a abordagem cinética pseudo-homogênea e a abordagem termodinâmica através do cálculo da fugacidade pela equação de estado de Peng-Robinson e a regra de mistura à dois parâmetros de van der Waals. Constatou-se que as outras combinações entre abordagens cinéticas e termodinâmicas utilizadas, embora tenham fornecido bons ajustes, estavam estaticamente sobreparametrizados ou apresentavam menores valores em indicadores acerca da qualidade do ajuste. Além do mais, as principais hipóteses adotadas (acerca da influência da volatilização, dos efeitos de amostragem, do perfil de temperatura amostral e do volume reacional como função da temperatura e da composição) foram avaliadas e se mostraram necessárias para garantir um bom ajuste.

Uma vez que a melhor abordagem matemática entre aquelas testadas tenha sido identificada, o modelo resultante foi, então, utilizado para a etapa de simulação. Nesta etapa, demonstrou-se que o sistema de transesterificação em estudo apresenta forte limitação através do equilíbrio químico. Assim, considerando processos puramente reacionais, o sistema de transesterificação heterogêneo entre o ácido oleico e acetato de metila apresentou conversões à ésteres muito abaixo do que as necessárias para atingir o padrão de ésteres necessário ao biodiesel (96,5% m/m).

Portanto, a fim de superar a limitação do equilíbrio químico do sistema de reação e atingir a exigência de um teor padrão de biodiesel de ésteres metílicos graxos livres (96,5% m/m), um processo de intensificação foi proposto. Devido as características físico-químicas do sistema reacional, este processo de intensificação foi proposto como um conjunto de ciclos de duas etapas subsequentes: a reação de transesterificação de ácidos graxos com acetato de metila e as operações de separação para remoção de produtos. Após, uma otimização foi realizada objetivando os valores ótimos de produtividade reacional à ésteres. Foram selecionadas como condições operacionais para este estudo:  $m_0/V_N$ ,  $MR$ ,  $T$ ,  $n_{cycle}$  e  $Rt$ . Com isso, as condições operacionais ótimas, as quais obtiveram os melhores valores de produtividade com a exigência de 96,5% de composição mássica de FAME, foram apresentadas e discutidas em função do número de ciclos de duas etapas.

O uso do processo de intensificação em duas etapas subsequentes (reação e separação) foi fundamental para romper tal limitação, obter maiores conversões e atingir o teor mínimo padrão de ésteres metílicos de ácido graxos para o biodiesel (96,5% m/m). Os resultados experimentais e de simulações indicam o uso deste processo de intensificação como alternativa viável para a obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade, as quais apresentam alta composição mássica de ácidos graxos.

## REFERÊNCIAS

- ABBASZAADEH, A. ET AL. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 2012.
- AHMAD FARID, M. A. *et al.* Kinetic and thermodynamic of heterogeneously K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AC-catalysed transesterification via pseudo-first order mechanism and Eyring-Polanyi equation. *Fuel*, v. 232, p. 653–658, nov. 2018.
- ALEGRÍA, A.; CUELLAR, J. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 179, p. 530–541, 2015.
- ALVES, M. AL *et al.* Assessment of niobium phosphate as heterogeneous catalyst in esterification with methyl acetate. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, p. jctb.6124, jul. 2019.
- ANANTAPINITWATNA, A. *et al.* Effect of Water Content in Waste Cooking Oil on Biodiesel Production via Ester-transesterification in a Single Reactive Distillation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 559, n. 1, p. 012014, 1 jun. 2019.
- ANP – Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2022. Rio de Janeiro – RJ. 264 p. ISSN 1983-5884. [S.d.].
- ANTAR, M. *et al.* Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 139, p. 110691, abr. 2021.
- ANUAR, M. R.; ABDULLAH, A. Z. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, p. 208–223, maio 2016.
- ARANSIOLA, E. F. *et al.* A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 276–297, fev. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953413004893>>.
- ARCE, P. F.; VIEIRA, N. F.; IGARASHI, E. M. S. Thermodynamic Modeling and Simulation of Biodiesel Systems at Supercritical Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 2, p. 751–767, 17 jan. 2018.
- ATHAR, M.; ZAIDI, S. A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 6, p. 104523, dez. 2020.
- B. B. HE; A. P. SINGH; J. C. THOMPSON. A NOVEL CONTINUOUS-FLOW REACTOR USING REACTIVE DISTILLATION FOR BIODIESEL PRODUCTION. *Transactions of the ASABE*, v. 49, n. 1, p. 107–112, 2006.

B. B. HE; A. P. SINGH; J. C. THOMPSON. EXPERIMENTAL OPTIMIZATION OF A CONTINUOUS-FLOW REACTIVE DISTILLATION REACTOR FOR BIODIESEL PRODUCTION. *Transactions of the ASAE*, v. 48, n. 6, p. 2237–2243, 2005.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, v. 87, n. 6, p. 1815–1835, jun. 2010.

BANCHERO, M.; GOZZELINO, G. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-catalyzed kinetics of fatty acids esterification for reactive distillation process simulation. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 100, p. 292–301, ago. 2015.

BANCHERO, M.; KUSUMANINGTYAS, R. D.; GOZZELINO, G. Reactive distillation in the intensification of oleic acid esterification with methanol – A simulation case-study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 6, p. 4242–4249, nov. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X14000665>>.

BAROI, C.; DALAI, A. K. Esterification of free fatty acids (FFA) of Green Seed Canola (GSC) oil using H-Y zeolite supported 12-Tungstophosphoric acid (TPA). *Applied Catalysis A: General*, v. 485, p. 99–107, set. 2014.

BRONDANI, L. N. *et al.* Kinetic Modeling of Supercritical Interesterification with Heterogeneous Catalyst to Produce Methyl Esters Considering Degradation Effects. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 2, p. 816–827, 2019.

BRONDANI, L. N.; RIBEIRO, J. S.; CASTILHOS, F. A new kinetic model for simultaneous interesterification and esterification reactions from methyl acetate and highly acidic oil. *Renewable Energy*, v. 156, 2020.

CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel*, v. 89, n. 12, p. 3675–3682, dez. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236110003807>>.

CASAS, A. *et al.* Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 8, p. 4481–4489, 19 ago. 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef100406b>>.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 3, p. 1324–1332, 2011a.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Fuel*, v. 106, n. 865, p. 869–872, 2013.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 5, p. 1702–1709, maio 2011b. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411000043>>.

CHABUKSWAR, D. D.; HEER, P. K. K. S.; GAIKAR, V. G. Esterification of Palm Fatty Acid Distillate Using Heterogeneous Sulfonated Microcrystalline Cellulose Catalyst and Its Comparison with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Catalyzed Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 22, p. 7316–7326, 5 jun. 2013.

- CHUA, S. Y. *et al.* Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 81, p. 41–60, jan. 2020.
- DA SILVA, F. R. *et al.* Esterification of Fatty Acids Using a Bismuth-Containing Solid Acid Catalyst. *Energy & Fuels*, v. 27, n. 4, p. 2218–2225, 18 abr. 2013.
- D'AMATO VILLARDI, H. G. *et al.* Synthesis of methyl esters through residual feedstock using acid and free catalyst – Proposal of new reactor. *Renewable Energy*, v. 131, p. 1146–1155, fev. 2019.
- DE BOER, K.; BAHRI, P. A. Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: A review. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 3, p. 983–991, mar. 2011.
- DE LIMA DA SILVA, N. *et al.* Biodiesel Production from Integration Between Reaction and Separation System: Reactive Distillation Process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 161, n. 1–8, p. 245–254, 21 maio 2010.
- DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 75, p. 168–179, ago. 2017.
- DHAR, A.; KEVIN, R.; AGARWAL, A. K. Production of biodiesel from high-FFA neem oil and its performance , emission and combustion characterization in a single cylinder DICl engine. *Fuel Processing Technology*, v. 97, p. 118–129, 2012.
- ĐOKIĆ, M. *et al.* Decrease of free fatty acid content in vegetable oil using silica supported ferric sulfate catalyst. *Fuel*, v. 97, p. 595–602, jul. 2012.
- ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 9, p. 3787–3809, out. 2011.
- EZE, V. C.; PHAN, A. N.; HARVEY, A. P. Intensified one-step biodiesel production from high water and free fatty acid waste cooking oils. *Fuel*, v. 220, p. 567–574, maio 2018.
- FADHIL, A. B.; AZIZ, A. M.; AL-TAMER, M. H. Biodiesel production from *Silybum marianum* L. seed oil with high FFA content using sulfonated carbon catalyst for esterification and base catalyst for transesterification. *Energy Conversion and Management*, v. 108, p. 255–265, jan. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890415010262>>.
- GAN, S. *et al.* Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. *Fuel Processing Technology*, v. 102, p. 67–72, out. 2012.
- GAURAV, A. *et al.* A kinetic model for a single step biodiesel production from a high free fatty acid (FFA) biodiesel feedstock over a solid heteropolyacid catalyst. *Green Energy & Environment*, v. 4, n. 3, p. 328–341, jul. 2019.
- GLIŠIĆ, S. *et al.* Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 72, n. 1, p. 13–27, 2007.



GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Bioresource Technology Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate q. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 47–52, 2013.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 712–725, fev. 2015.

HAŞIMOĞLU, C. *et al.* Performance characteristics of a low heat rejection diesel engine operating with biodiesel. *Renewable Energy*, v. 33, n. 7, p. 1709–1715, jul. 2008.

HASSAN, S. Z.; VINJAMUR, M. Analysis of Sensitivity of Equilibrium Constant to Reaction Conditions for Esterification of Fatty Acids with Alcohols. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 3, p. 1205–1215, 23 jan. 2013.

ILGEN, O. Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 124, p. 134–139, 2014.

JIANG, Y. *et al.* Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. *Energy Conversion and Management*, v. 76, p. 980–985, dez. 2013. Disponível em:  
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890413004706>>.

KALVELAGE, P. M. S. *et al.* (Vapor + liquid) equilibrium for mixtures ethanol + biodiesel from soybean oil and frying oil. *International Journal of Thermodynamics*, v. 20, n. 3, p. 159–164, 2017.

KAUR, N.; ALI, A. Lithium zirconate as solid catalyst for simultaneous esterification and transesterification of low quality triglycerides. *Applied Catalysis A: General*, v. 489, p. 193–202, jan. 2015. Disponível em:  
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X14006255>>.

KETZER, F.; CELANTE, D.; DE CASTILHOS, F. Catalytic performance and ultrasonic-assisted impregnation effects on WO<sub>3</sub>/USY zeolites in esterification of oleic acid with methyl acetate. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 291, p. 109704, jan. 2020.

KETZER, F.; DE CASTILHOS, F. An assessment on kinetic modeling of esterification reaction from oleic acid and methyl acetate over USY zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 314, p. 110890, fev. 2021. Disponível em:  
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181121000172>>.

KISS, ANTON A.; BILDEA, C. S. A review of biodiesel production by integrated reactive separation technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 87, n. 7, p. 861–879, jul. 2012.

KISS, ANTON ALEXANDRU; BILDEA, C. S. Integrated reactive absorption process for synthesis of fatty esters. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 490–498, jan. 2011.

KISS, F. E.; JOVANOVIĆ, M.; BOŠKOVIĆ, G. C. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 10, p. 1316–1320, out. 2010.

- KLIGERMAN, D. C.; BOUWER, E. J. Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 1834–1846, dez. 2015.
- KONWAR, L. J. *et al.* Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst. *Fuel*, v. 166, p. 1–11, fev. 2016.
- KORESTKY, M. D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. 2nd. ed. [S.l.]: Wiley, 2013.
- KUMAR, H.; SARMA, A. K.; KUMAR, P. A comprehensive review on preparation, characterization, and combustion characteristics of microemulsion based hybrid biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 117, p. 109498, jan. 2020.
- LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, v. 21, n. 3, p. 510–527, maio 1975.
- LEONETI, A. B.; LEONETI-ARAGÃO, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil : Alternatives for the use of unre fi ned glycerol. *Renewable Energy*, v. 45, p. 138–145, 2012.
- LÓPEZ-RAMÍREZ, M. D. *et al.* Production of Methyl Oleate in Reactive-Separation Systems. *Chemical Engineering & Technology*, v. 39, n. 2, p. 271–275, fev. 2016.
- LOURINHO, G.; BRITO, P. Advanced biodiesel production technologies: novel developments. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, p. 287–316, 2014.
- LUCENA, I. L.; SILVA, G. F.; FERNANDES, F. A. N. Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid with Methanol Using a Water Adsorption Apparatus. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 18, p. 6885–6889, set. 2008.
- LUTZE, P.; GANI, R.; WOODLEY, J. M. Process intensification: A perspective on process synthesis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, n. 6, p. 547–558, jun. 2010.
- MACHADO, G.D. *et al.* Computer simulation of biodiesel production by hydro-esterification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 103, p. 37–45, maio 2016.
- MACHADO, GUILHERME DUENHAS *et al.* Computer Simulation of Fatty Acid Esterification in Reactive Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 17, p. 10176–10184, 7 set. 2011.
- MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Intensification Approaches for Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 45, p. 14610–14628, 14 nov. 2012.
- MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted interesteri fication of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Fuel Processing Technology*, v. 116, p. 241–249, 2013.

- MAHAJANI, S. M. *et al.* Production of Bio-diesel (Butyl Oleate) by Reactive Distillation Technique. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2017. Disponível em: <www.irjet.net>.
- MAHLIA, T. M. I. *et al.* Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 118, p. 109526, fev. 2020.
- MANSIR, N. *et al.* Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production : A review. *Energy Conversion and Management*, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>>.
- MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification : a review. *Fuel Processing Technology*, v. 151, p. 139–147, 2016.
- MAZUBERT, A.; POUX, M.; AUBIN, J. Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: A technological review. *Chemical Engineering Journal*, v. 233, p. 201–223, nov. 2013.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013.
- MIZIK, T.; GYARMATI, G. Economic and Sustainability of Biodiesel Production—A Systematic Literature Review. *Clean Technologies*, v. 3, n. 1, p. 19–36, 8 jan. 2021.
- MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, v. 45, n. 3, p. 229–266, 2009.
- MUEANMAS, C.; PRASERTSIT, K.; TONGURAI, C. Feasibility Study of Reactive Distillation Column for Transesterification of Palm Oils. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, p. 77–83, 2010.
- MYTHILI, R. *et al.* Production characterization and efficiency of biodiesel: a review. *International Journal of Energy Research*, v. 38, n. 10, p. 1233–1259, ago. 2014.
- NOERES, C.; KENIG, E. Y.; GÓRAK, A. Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 42, n. 3, p. 157–178, mar. 2003.
- NOSHADI, I.; AMIN, N. A. S.; PARNAS, R. S. Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM). *Fuel*, v. 94, p. 156–164, abr. 2012.
- NUNES, A. L. B.; CASTILHOS, F. Chemical interesterification of soybean oil and methyl acetate to FAME using CaO as catalyst. *Fuel*, v. 267, p. 117264, maio 2020.
- OGUNKUNLE, O.; AHMED, N. A. A review of global current scenario of biodiesel adoption and combustion in vehicular diesel engines. *Energy Reports*, v. 5, p. 1560–1579, nov. 2019.
- OMOTA, F.; DIMIAN, A. C.; BLIEK, A. Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 1: equilibrium-based design. *Chemical Engineering Science*, v. 58, n. 14, p. 3159–3174, jul. 2003.

- PAN, H. *et al.* Acidic ionic liquid-functionalized mesoporous melamine-formaldehyde polymer as heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Fuel*, v. 239, p. 886–895, mar. 2019.
- PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V. Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports. *Fuel Processing Technology*, v. 113, p. 141–149, set. 2013.
- PETCHSOONGSAKUL, N. *et al.* Process design of biodiesel production: Hybridization of ester-and transesterification in a single reactive distillation. *Energy Conversion and Management*, v. 153, p. 493–503, dez. 2017.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5th. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2001.
- PRADANA, Y. S. *et al.* Biodiesel production in a reactive distillation column catalyzed by heterogeneous potassium catalyst. *Energy Procedia*, v. 143, p. 742–747, dez. 2017a.
- PRADANA, Y. S. *et al.* Biodiesel production in a reactive distillation column catalyzed by heterogeneous potassium catalyst. *Energy Procedia*, v. 143, p. 742–747, dez. 2017b.
- PRAMANIK, K. Properties and use of jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Renewable Energy*, v. 28, n. 2, p. 239–248, fev. 2003.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, n. 1, p. 475–493, 2013.
- RAHMANI, F. *et al.* A non-equilibrium molecular dynamics study of subcritical, supercritical and transcritical mixing of liquid-gas systems. *Chemical Engineering Science*, v. 214, p. 115424, mar. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250919309145>>.
- RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S.; YALPANI, M. Valorization of Biodiesel Derived Glycerol to Acetins by Continuous Esterification in Acetic Acid: Focusing on High Selectivity to Diacetin and Triacetin with No Byproducts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 13, p. 3279–3284, 8 abr. 2015.
- RIBEIRO, J. *et al.* Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. *Fuel*, v. 200, p. 499–505, 2017.
- RIBEIRO, J. S. *et al.* Synthesis of methyl esters and triacetin from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate over  $\gamma$ -alumina. *Industrial Crops and Products*, v. 124, 2018.
- SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 63, p. 62–92, set. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032116301459>>.
- SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel*, v. 88, n. 7, p. 1307–1313, jul. 2009.

- SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. 4th. ed. [S.l.]: Wiley, 2006.
- SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 9, p. 4732–4745, 2011.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, v. 87, n. 12, p. 2355–2373, set. 2008.
- SIMASATITKUL, L. *et al.* Reactive distillation for biodiesel production from soybean oil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 3, p. 649–655, 1 mar. 2011.
- SIMÕES, S. S. *et al.* Heterogeneous catalyst screening for fatty acid methyl esters production through transesterification reaction. *Renewable Energy*, v. 146, p. 719–726, fev. 2020.
- SINGH, D. *et al.* A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, v. 262, p. 116553, fev. 2020.
- STACY, C. J.; MELICK, C. A.; CAIRNCROSS, R. A. Esterification of free fatty acids to fatty acid alkyl esters in a bubble column reactor for use as biodiesel. *Fuel Processing Technology*, v. 124, p. 70–77, ago. 2014.
- STEINIGEWEG, S.; GMEHLING, J. Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 15, p. 3612–3619, 1 jul. 2003.
- SUWANNAKARN, K. *et al.* Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using a Solid Acid Catalyst with in Situ Removal of Water and Unreacted Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 6, p. 2810–2818, 18 mar. 2009.
- TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 3, p. 965–969, fev. 2010.
- TESSER, R. *et al.* Kinetics of free fatty acids esterification: Batch and loop reactor modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 154, n. 1–3, p. 25–33, nov. 2009.
- THOAI, D. N. *et al.* Review on biodiesel production by two-step catalytic conversion. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 18, p. 101023, mar. 2019.
- TROPECÊLO, A. I. *et al.* Esterification of free fatty acids to biodiesel over heteropolyacids immobilized on mesoporous silica. *Applied Catalysis A: General*, v. 390, n. 1–2, p. 183–189, 20 dez. 2010.
- TUCHLENSKI, A. *et al.* Reactive distillation — industrial applications, process design & scale-up. *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 2, p. 387–394, jan. 2001.
- TUNG, S.-T.; YU, C.-C. Effects of relative volatility ranking to the design of reactive distillation. *AIChE Journal*, v. 53, n. 5, p. 1278–1297, maio 2007.
- UFOP, Report on Global Market Supply 2018/2019 – European and world demand for biomass for the purpose of biofuel production in relation to supply in the food and feedstuff markets. 2019, Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen (UFOP): Germany. [S.d.].

- UPRETY, B. K. *et al.* Biodiesel production using heterogeneous catalysts including wood ash and the importance of enhancing byproduct glycerol purity. *Energy Conversion and Management*, v. 115, p. 191–199, maio 2016.
- URRUTIA, C. *et al.* Two step esterification–transesterification process of wet greasy sewage sludge for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 200, p. 1044–1049, jan. 2016.
- VIEIRA, S. S. *et al.* Use of HZSM-5 modified with citric acid as acid heterogeneous catalyst for biodiesel production via esterification of oleic acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 201, p. 160–168, jan. 2015.
- VISIOLI, L. J. *et al.* Production of esters from soybean oil deodorizer distillate in pressurized ethanol. *Fuel Processing Technology*, v. 149, p. 326–331, ago. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382016301850>>.
- WEC. World Energy Council Report. *World Energy Resources.*, v. 1, p. 468, 2016.
- YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v. 52, n. 7, p. 2741–2751, jul. 2011.
- ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 6, p. 770–777, jun. 2009.