



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
SISTEMA DE BIBLIOTECAS DA UNICAMP
REPOSITÓRIO DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA E INTELLECTUAL DA UNICAMP

Versão do arquivo anexado / Version of attached file:

Versão do Editor / Published Version

Mais informações no site da editora / Further information on publisher's website:

<https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistaion/article/view/9990>

DOI: 10.18273/revion.v32n2-2019008

Direitos autorais / Publisher's copyright statement:

©2019 by Universidad Industrial de Santander. All rights reserved.

DIRETORIA DE TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO

Cidade Universitária Zeferino Vaz Barão Geraldo

CEP 13083-970 – Campinas SP

Fone: (19) 3521-6493

<http://www.repositorio.unicamp.br>

Estudo termoquímico assistido por computador para a produção de biodiesel

Estudio termoquímico asistido por computadora para la producción de biodiésel

Thermochemical computer-aided study for biodiesel Production

Jeffrey Leon-Pulido^{1*}; William Steve Fajardo-Moreno¹; Mary Judith Arias-Tapia²; Angel Dario Gonzalez-Delgado³; Viktor Oswaldo Cárdenas-Concha⁴; José Roberto Nunhez⁵

¹Departamento de Procesos, Universidad EAN, Bogotá-Colombia*

²Programa de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de Bolívar, Cartagena-Colombia

³Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, Cartagena-Colombia

⁴Laboratório de Biotecnologia e Sistemas Naturais, Universidade Federal de São Paulo, SP-Brasil

⁵Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP-Brasil

*jleonp@universidadean.edu.co

Fecha recepción: Noviembre 5 de 2019
Fecha aceptación: Diciembre 20 de 2019

Resumo

A importância de melhorar os processos de transformação industrial para processos mais eficientes é parte dos desafios atuais. Especificamente, o desenvolvimento de processos mais eficientes na produção de biocombustíveis, onde os processos de reação e separação podem ser intensificados, é de grande interesse para reduzir o consumo de energia associado ao processo. No caso do Biodiesel, o processo é definido por uma reação química e pelos componentes associados ao processo, onde o estudo termoquímico busca desenvolver cálculos para o entendimento subsequente do processo de reação e purificação. Assim, a análise da mistura dos componentes usando o simulador de processo Aspen Plus V9® descreve o estudo termoquímico. O método termodinâmico UNIFAC-DMD foi utilizado para estimar os parâmetros binários de equilíbrio dos reagentes usando o simulador. Os aspectos analisados apresentam o comportamento dos componentes em diferentes condições de temperatura, o comportamento azeotrópico e as condições termoquímicas determinadas.

Palavras-chave: UNIFAC-DMD; Termoquímica; Equilíbrio; Simulação; Biodiesel.

Resumen

La importancia de mejorar los procesos de transformación industrial a otros más eficientes hace parte de los desafíos de estos tiempos. Especificamente, el desarrollo de procesos mas eficientes en la producción de biocombustibles, en donde puedan ser intensificados los procesos de reacción y separación, son de gran interés para disminuir el consumo de energía asociado al proceso. En el caso del Biodiésel, el proceso es definido por una reacción química y los componentes asociados al proceso, donde el estudio termoquímico busca desarrollar calculos para el posterior entendimiento del proyecto de reacción y purificación. Siendo así, el análisis de los componentes mezclados haciendo uso del simulador de procesos Aspen Plus V9® describe el estudio termoquímico. Para ello, el método termodinâmico UNIFAC-DMD fué utilizado para estimar los parámetros binarios del equilibrio de los reactivos y reactantes calculados con el simulador. La observación de los aspectos analizados presenta el comportamiento de los componentes a diferentes condiciones de temperatura, el comportamiento azeotrópico y condiciones termoquímica fueron determinados.

Palabras clave: UNIFAC-DMD; Termoquímica; Equilíbrio; Simulación; Biodiésel.

Abstract

The importance of improving industrial transformation processes to more efficient processes ones is part of the challenges of these times. Specifically, the development of more efficient processes in the production of biofuels where the reaction and separation processes can be intensified are of great interest to reduce the energy consumption associated with the process. In the case of Biodiesel, the process is defined by a chemical reaction and the components associated with the process, where the thermochemical study seeks to develop calculations for the subsequent understanding of the reaction and purification project. Thus, the analysis of the mixed components using the Aspen Plus V9® process simulator describes the thermochemical study. For this, the UNIFAC-DMD thermodynamic method was used to estimate the binary parameters of the equilibrium of the raw materials and reactants calculated with the simulator. The observation of the analyzed aspects shows the behavior of the components at different temperature conditions, the azeotropic behavior and thermochemical conditions were determined.

Keywords: UNIFAC-DMD; Thermochemical; Equilibrium; Simulation; Biodiesel.

Introdução

Diversos estudos têm sido desenvolvidos ao longo do mundo para aprimorar o conhecimento dos biocombustíveis [1-3], sendo a maior parte das pesquisas dirigidas ao estudo da combustão química, a cinética e o comportamento do processo químico [4]. De forma geral, a produção de biodiesel é definida pela reação química dos componentes, pelas tecnologias e pelos catalisadores que potencializam o processo [5].

A intensificação de processos (*Process Intensification* - PI) faz parte do desenvolvimento dos processos de transformação e manufatura, o conceito contribui na diminuição do tamanho dos processos industriais, visando a integração de processos, unidades modulares e compactas [6]. No presente trabalho, um estudo termoquímico dos componentes puros e em mistura são desenvolvidos para compreender a fenomenologia da produção do biodiesel.

O Biodiesel

O biodiesel é definido como um combustível líquido sintético de fonte renovável, sua constituição básica é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa obtido de óleos vegetais segundo a *American Society for Testing Materials* – ASTM.

De forma geral, o biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação, esta consiste na reação de álcool e triglicerol para a formação de ésteres e glicerina [7]. A reação pode ser acelerada por catalisadores ácidos, básicos, enzimáticos ou especiais [8]. O processo de transesterificação é considerado como o método mais eficaz para a transformação de óleos vegetais, por apresentar

praticidade e melhoras das propriedades para o uso como combustível [9].

As reações químicas precisam de dados cinéticos, a cinética do biodiesel é chamada como elementar quando a ordem da reação coincide com a molecularidade. O estudo cinético da reação de transesterificação, bem sendo estudado por diferentes centros de pesquisa, assim como, o comportamento da reação, a oxidação, a velocidade de reação e condições de operação como a temperatura [10,11].

O biodiesel é obtido geralmente a partir de óleos vegetais, de modo que possui características biodegradáveis para processos mais rigorosos sem toxicidade. Durante o processo de produção convencional, o óleo é misturado com hidróxidos de sódio ou potássio e um álcool. Os produtos da reação obtidos são ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerol como subproduto [12].

Características do Biodiesel

Na atualidade, as necessidades de alternativas de combustíveis substitutos fazem do biodiesel uma grande possibilidade, no entanto, a produção de matéria-prima de óleos vegetais não é suficiente, contudo, existem inúmeras justificativas para o desenvolvimento de processos de biodiesel, entre elas: a substituição do diesel por biodiesel pode ser realizada na maioria dos equipamentos movidos a diesel, diminui a emissão de gases, o biodiesel é não-tóxico, biodegradável, entre outras [13]. Esta necessidade apresenta um desafio no balanço entre agricultura, meio ambiente e crescimento econômico.

As propriedades e características do biodiesel são apresentadas na Tabela 1.

O biodiesel pode ser obtido por diferentes caminhos, transesterificação ou esterificação a partir de óleo vegetal, um projeto de processo

geral para a produção é apresentado na Figura 1 e caracterizado, na sequência, no Quadro 1:

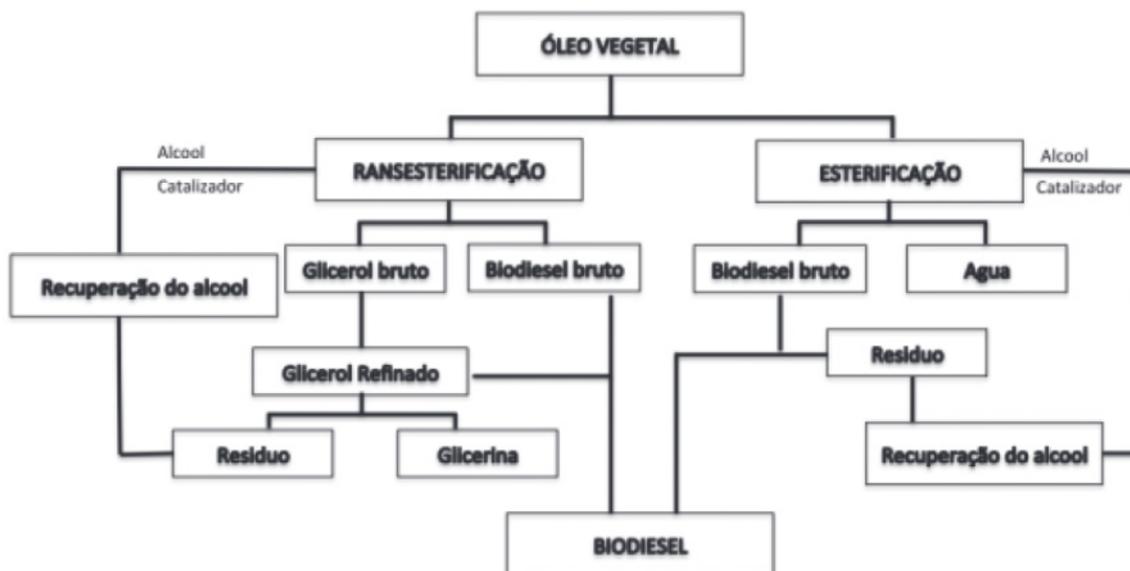


Figura 1. Diagrama geral de produção de biodiesel a partir de óleo vegetal.

Tabela 1. Características do biodiesel.

Nome químico	Éster (m)etílico de ácido graxo
Intervalo da fórmula química	$C_{14}-C_{24}$ (m)etil éster ou $C_{15-25}H_{28-48}O_2$
Intervalo de viscosidade cinemática (mm^2/s a 313 K)	3,3 - 5,2
Intervalo de densidade (kg/m^3 a 288 K)	860 - 894
Intervalo do ponto de ebulição (K)	> 475
Intervalo do ponto de fulgor (K)	420 - 450
Intervalo de destilação (K)	470 - 600
Pressão de vapor (mmHg a 295 K)	< 5
Solubilidade em água/Aparência física/Odor/ Biodegradabilidade/Reatividade	Insolúvel em água/De amarelo claro a escuro, líquido límpido/Odor levemente azedo/semelhante a sabão/ Mais biodegradável que o diesel de petróleo/Estável, mas deve-se evitar o contato com agentes oxidantes fortes.

Fonte: Adaptado de Demirbas (2009)

Quadro 1. Tecnologias para a produção de Biodiesel.

Variável	Catálise Alcalina	Catálise Enzimática (Lípase)	Álcool Supercrítico	Catálise Ácida
Temperatura da reação (K)	333 - 343	303 - 313	512 - 658	328 - 353
Ácidos graxos livres na MP	Produtos Saponificados	Ésteres metílicos	Ésteres	Ésteres
Água na MP	Interfere na reação	Não tem influência	-	Interfere na reação
Rendimento Ésteres	Normal	Alta	Boa	Normal
Recuperação de Glicerol	Difícil	Fácil	-	Difícil
Purificação dos Ésteres Metílicos	Lavagem	Nenhuma	-	Lavagem

Fonte: Adaptado de SHARMA et al. (2008). *MP –Matéria Prima

Método UNIFAC-DMD

Assim, uma modificação do modelo base é o UNIFAC-DMD, este modelo inclui uma melhor predição do calor da mistura, relação de dependência com a temperatura e parâmetros simples para o equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido (ELV – ELL). Para o desenvolvimento dos cálculos, basta ter informação das propriedades termodinâmicas como: tipo de mistura, coeficiente de fugacidade, energia de Gibbs, entalpia, entropia e densidade. Na modificação realizada para o modelo UNIFAC-DMD, o desenvolvimento do cálculo é significativamente diferente na combinação das partes, A dependência da temperatura é descrita para uma equação de interação dos parâmetros [14].

Basicamente o modelo apresenta uma modificação combinatória quando comparado com o UNIFAC original [15-17] onde a dependência da temperatura na interação dos parâmetros é:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i'}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (1)$$

Quando:

$$\frac{\Phi_i'}{x_i} = \frac{\Gamma_i^{3/4}}{\sum_j x_j \Gamma_j^{3/4}} \quad (2)$$

A dependência é dada pela temperatura como:

$$\tau_{mn} = e^{-a_{mn}/T} \quad (3)$$

e,

$$a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2}T + a_{mn,3}T^2 \quad (4)$$

Os parâmetros usados no simulador são: UFGRPD (k, m, v_m, v_k); GMUFDQ(Q_k); GMUFDK(R_k); UNIFDM/1(a_{min1}); UNIFDW/2(a_{min2}); UNIFDM/3(a_{min3}).

Considerações gerais

O sistema de estudo envolve os seguintes compostos: Metanol (CH_4O), Trioleína ($C_{57}H_{104}O_6$), Trimiristina ($C_{45}H_{86}O_6$), Metil oleato ($C_{19}H_{36}O_2$), glicerol ($C_3H_8O_3$), NaOH, água, Tripalmitico ($C_{51}H_{98}O_6$) e Metil Palmitato ($C_{17}H_{34}O_2$ -N1) como principais componentes para o biodiesel. Modelos termodinâmicos são de grande importância nos cálculos de propriedades termodinâmicas, dentro dos principais modelos termodinâmicos encontrados na base do Aspen Plus. Sabe-se que a representação de um sistema é fundamentada por um modelo termodinâmico e dos dados de entrada, portanto, a *data* dos componentes puros e propriedades termodinâmicas são absolutamente necessários para simular o processo. O simulador de processos Aspen Plus V9® contém as informações necessárias para a simulação do sistema (biodiesel).

A análise termodinâmica determina o déficit da entalpia líquida e as perdas exegéticas devido à irreversibilidade (resultado da entropia) em cada estágio da coluna. Assim, o estudo da unidade de processo desde a ótica dos pontos, onde não se apresenta distribuição uniforme, merece melhorias. A redução da irreversibilidade permite o aumento do trabalho potencial disponível na unidade de processo, em proporção, consegue-se uma diminuição do consumo energético e um aumento da eficiência, suportada no conceito de um estado termodinâmico mínimo (ETM).

A metodologia adotada para o *design* do processo se fundamenta na obtenção do biodiesel em uma unidade intensificada de reação e separação. Assim, o estudo termodinâmico permite o entendimento dos fenômenos onde acontece a síntese do biodiesel.

Propriedades da Síntese do Biodiesel

As propriedades dos componentes envolvidos

na produção do biodiesel foram estimadas no simulador de processos e são apresentados nas Tabela 2a, 2b.

As condições padrão, fora definidas com base a experimentos reportados pelos autores em condições ideais e reais na base de dados do simulador. Assim, propriedades como o massa molecular e condições críticas são levadas em consideração para atingir o estudo termoquímico. A reação de transesterificação acontece na presença de álcool e catalisador NaOH, o excesso do álcool é considerado para garantir a produção do biodiesel. Em consideração ao desenvolvimento de projeto conceitual da unidade intensificada

de produção com aproveitamento de energia, a separação dos ácidos graxos (*Fatty acid methyl ester* - FAME) não será desenvolvida, entanto, a obtenção dos FAME serão o objetivo principal a ser atingido no trabalho.

A pressão de vapor dos componentes envolvidos no processo do biodiesel descreve o comportamento da pressão da fase vapor sobre a fase líquida. É estudado também, o equilíbrio dinâmico que acontece em uma determinada temperatura, no caso do biodiesel, a pressão de vapor dos catalisadores (Equação de Antoine. Os parâmetros para a obtenção destas variáveis, para cada componente são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2a. Propriedades dos Componentes – Síntese BODIESEL.

Propriedade/ Unidade	METHANOL	OOO	METHYL-O	GLYCEROL	NAOH	WATER	H3PO4	NA3PO4	METHYL-P
Gibbs Padrão de Formação Gf (J/ kmol)	-1,63E+08	-2,97E+8	-1,17E+08	-4,47E+08	-2,29E+08	-2,29E+08	-2,29E+08	-2,29E+08	-2,54E+08
Entalpia Padrão de Formação Gf (J/ kmol)	-2,01E+08	-2,02E+9	-6,26E+08	-5,78E+08	-2,42E+08	-2,42E+08	-2,42E+08	-2,42E+08	-7,01E+08
Entalpia de Vaporização (J/ kmol)	3,53E+07	-	6,39E+07	6,64E+07	4,07E+07	4,07E+07	4,07E+07	4,07E+07	5,75E+07
Entalpia padrão de combustão (J/kmol)	-6,38E+08	-3,28E+10	-1,11E+10	-1,48E+09	0	0	0	0	-9,96E+09
massa Molecular	32,0422	885,449	296,494	92,0947	-	18,0153	-	-	270,456
Pressão Crítica (N/ m ²)	8,08E+06	322432	1,28E+06	7,50E+06	2,21E+07	2,21E+07	2,21E+07	2,21E+07	1,24E+06
Gravidade Específica Padrão	0,7962	0,911369	0,872404	1,26124	1	1	1	1	0,869994
Temperatura de Ebulição (K)	337,85	813,739	617	561	373,15	373,15	373,15	373,15	597,7
Temperatura Crítica (K)	512,5	943,23	764	850	647,096	647,096	647,096	647,096	oo762,2
VB (cum/kmol)	0,0427452	2,70798	0,489087	0,08685	0,0188311	0,0188311	0,0188311	0,0188311	0,442809
Volume Crítico (cum/kmol)	0,117	3,25102	1,06	0,264	0,0559472	0,0559472	0,0559472	0,0559472	1,15
Fator de Compressibilidade Crítica	0,222	0,107	0,214	0,28	0,229	0,229	0,229	0,229	0,224

Tabela 2b. Propriedades dos Componentes – Síntese BIODIESEL.

Propriedade/Unidade	METHYL-M	METHYL-S	1-O	MMM	PPP	PPS	PPO	POS	MMP
Entalpia Padrão de Formação GI (J/kmol)	-6,44E+08	-7,42E+08	-1,16E+09	-2,07E+09	-2,14E+09	-2,18E+09	-2,10E+09	-2,14E+09	-2,09E+9
Entalpia de Vaporização (J/kmol)	5,44E+07	6,06E+07	7,09E+07	-	-	-	-	-	-
Entalpia padrão de combustão (J/kmol)	-8,81E+09	-1,12E+10	-1,19E+10	-	-	-	-	-	-
massa Molecular	242,402	298,51	356,546	723,174	807,336	835,389	833,373	861,427	751,228
Pressão Crítica (N/m ²)	1,42E+06	1,08E+06	1,01E+06	418300	366874	352837	350433	337854	399391
Gravidade Específica Padrão	0,865421	0,868064	0,953565	0,904398	0,906716	-	-	-	-
Temperatura de Ebulição (K)	569,9	623,7	647,017	784,847	794,264	800,847	800,847	807,339	788,187
Temperatura Crítica (K)	741,2	781,1	815,794	898,558	923,368	930,937	930,234	937,526	907,211
Volume Crítico (cum/kmol)	0,993	1,31	1,25028	2,61337	2,94793	3,05945	3,04896	3,16048	2,72489
Fator de Compressibilidade Crítica	0,229	0,219	0,204	0,141128	0,197881	-	-	-	-

Tabela 3. Parâmetros para estimação da pressão de vapor da Equação de Antoine.

Componente	NaOH	H ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄
Temperatura C			
1	-1,00E+20	-31,5129	-1,00E+20
2	0	0	-
3	273,15	273,15	273,15
4	0	0	-
5	0	0	-
6	0	0	-
7	0	0	-
8	-273,15	-0,15	-
9	1726,85	199,85	-

Para caracterizar a equação de potência, foram levadas as considerações a seguir: a equação foi descrita em concentração molar, o fator de temperatura exponencial é considerado zero, as características para o fator pré-exponencial e energia de ativação foram obtidos do trabalho de Narvaez [18], quem apresentou uma proposta da cinética da transesterificação para o óleo de palma.

Determinação dos Parâmetros do Equilíbrio

Os modelos termodinâmicos avaliados foram UNIFAC, UNIFAC-DMD UNIQAC, NRTL, PENG ROBINSON. Uma vez estudadas as propriedades dos componentes e as fases presentes na operação foi escolhido o método UNIFAC-DMD para a síntese do Biodiesel. Este além de ser sugerido na literatura é comprovado pelo meio do método curto de análise “*property method selection*” do simulador Aspen Plus V9®. O UNIFAC-DMD usa a equação de estado Rendlich-Kwong-Soave, suportado no método RK-Soave, este é calculado pelo equilíbrio binário e determinado pelas fases com restrição de temperatura mínima de 290K (16 °C) e máxima de 420K (146.85 °C), o método, inclui maior dependência entre os parâmetros e a temperatura e calor de mistura [19-21].

Os componentes envolvidos foram estimados através do simulador. Para facilitar os cálculos de estimação de parâmetros a ferramenta *Estimate all missing parameters* foi usada para os trabalhos do equilíbrio. Os cálculos das propriedades físicas e seu comportamento no equilíbrio foi suportado no modelo Rendlich Kwong-Soave e NRTL para o tratamento geral com o UNIFAC – DMD. Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades dos Componentes – Síntese TAME.

Componente i	METHANOL	METHANOL	METHANOL	METHANOL	METHANOL	GLYCEROL	GLYCEROL	GLYCEROL	GLYCEROL
Componente j	GLYCEROL	NAOH	WATER	H3PO4	NA3PO4	NAOH	WATER	H3PO4	NA3PO4
Temperatura	C								
AIJ	0	-0,693	-0,693	-0,693	-0,693	-0,7318	-0,7318	-0,7318	-0,7318
AJI	0	2,7322	2,7322	2,7322	2,7322	-1,2515	-1,2515	-1,2515	-1,2515
BIJ	547,83	172,987	172,987	172,987	172,987	170,917	170,917	170,917	170,917
BJI	-218,522	-617,269	-617,269	-617,269	-617,269	272,608	272,608	272,608	272,608
CIJ	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DIJ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EIJ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EJI	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FIJ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FJI	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TLOWER	25	24,99	24,99	24,99	24,99	25	25	25	25
TUPPER	62,5	100	100	100	100	290	290	290	290

Propriedades termo-físicas para os tri, di e mono glicerídeos foram obtidos da base de dados para o biodiesel, disponíveis no simulador. O estudo do sistema apresenta um azeótropo à temperatura de 726,45 K (453 °C), um diagrama ternário é apresentado na Figura 2 sendo estudados o GLYCEROL, METHYL-O e METHANOL.

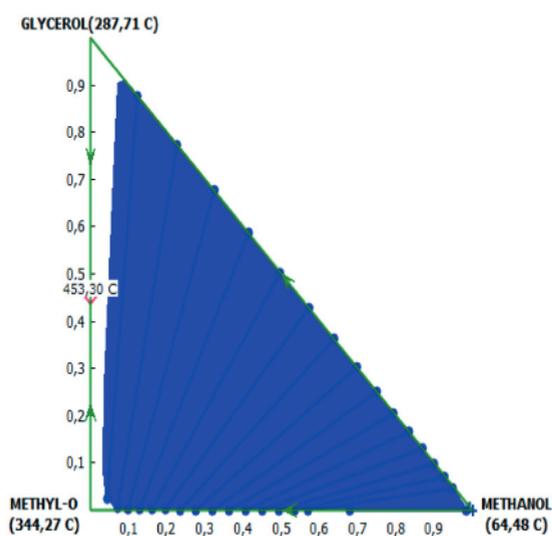


Figura 2. Diagrama GLYCEROL, METHYL-O e METHANOL.

O azeótropo apresenta uma base molar atingida de 0,4516 e 0,5484 para o GLYCEROL E METHYL-O

respectivamente.

O estudo termoquímico desenvolvido apresenta o plano de trabalho e comportamento dos componentes para o planejamento e desenho de uma unidade de síntese do biodiesel, especificamente uma unidade reativa, atingindo a possibilidade de obtenção do biodiesel e achando limitações na separação pela presença do azeótropo. O GLYCEROL e METHYL-O descrevem um comportamento azeotrópico a 453 °C atingindo uma composição molar de 0,4516 e 0,5484 respectivamente.

Conclusões

As particularidades dos sistemas, o comportamento azeotrópico das misturas foram identificadas através do simulador de processos Aspen Plus V9 levando em conta o estudo dos fenômenos e das dificuldades da mistura de componentes na produção do TAME.

As particularidades do sistema e o comportamento azeotrópico foi identificado para o processo de obtenção de biodiesel. O método UNIFAC-DMD permitiu estimar o equilíbrio com precisão para o processo de BIODIESEL. As pressões de vapor foram fundamentais para o equilíbrio de fases, sendo que as condições do processo estão em função dos pontos críticos dos componentes e da temperatura onde se apresentam os azeótropos.

É identificado que o GLYCEROL e METHYL-O descrevem um comportamento azeotrópico a 453 °C atingindo uma composição molar de 0,4516 e 0,5484 respectivamente.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Universidad EAN, UNIFESP, UNICAMP, UTB e Universidad de Cartagena,

Referências

- [1] Gebremariam SN, Marchetti JM. Economics of biodiesel production. *Energy Conversion and Management*. 2018;168:74-84.
- [2] Meng K, Wu Y, Lin Q, Shan F, Fu W, Zhou K, *et al.* Microexplosion and ignition of biodiesel/ethanol blends droplets in oxygenated hot co-flow. *Journal of the Energy Institute*. 2019;92(5):1527-36.
- [3] Chen J, Li J, Dong W, Zhang X, Tyagi RD, Drogui P, Surampalli RY. The potential of microalgae in biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;90:336-46.
- [4] Zhang Y, Huang R, Huang Y, Huang S, Zhou P, Chen X, Qin T. Experimental study on combustion characteristics of an n-butanol-biodiesel droplet. *Energy*. 2018;160:490-9.
- [5] Ambat I, Srivastava V, Sillanpää M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Review S*. 2018;90:356-69.
- [6] Baldea M, Edgar TF. Dynamic process intensification. *Current opinion in chemical engineering*. 2018;22:48-53.
- [7] Selaimia R, Beghiel A, Oumeddour R. The synthesis of biodiesel from vegetable oil. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*. 2015;195:1633-8.
- [8] Deng Y, Hu X, Cheng L, Wang H, Duan L, Qiu R. Zirconocene-catalysed biodiesel synthesis from vegetable oil with high free fatty acid contents. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2018;870:116-20.
- [9] Humphrey JL, Seibert AF, Koort RA. Separation technologies: Advances and priorities. United States of America: Humphrey (JL) and Associates; 1991.
- [10] Wright RO. Fractionation apparatus. US Patent 2.471.134. 1949 May 24.
- [11] Romagnoli ÉS, Borsato D, Silva LRC, Chendynski LT, Angilelli KG, Canesin EA. Kinetic parameters of the oxidation reaction of commercial biodiesel with natural antioxidant additives. *Industrial Crops and Products*. 2018; 125:59-64.
- [12] Xuan J, Leung MKH, Leung YCD, Meng L. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008;13(7-8):1-13.
- [13] Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. 2009;50(1):14-34.
- [14] Gmehling J, Jiding L, Schiller M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *I&EC research*. 1993;32(1):178-93.
- [15] Gmehling J, Li J, Schiller M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *I&EC research*. 1993;32(1):178-93.
- [16] Wittig R, Lohmann J, Gmehling J. Prediction of phase equilibria and excess properties for systems with sulfones. *AIChE Journal*. 2003;49(2):530-37.
- [17] Jakob A, Grensemann H, Lohmann J, Gmehling J. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. *I&EC research*. 2006;45(23):7924-33.
- [18] Narvaez PC, Rincon SM, Sanchez FJ. Kinetics of Palm Oil Methanolysis. *Journal of American Oil Chemical Society*. 2007;84:971-77.
- [19] Fredenslund Aa, Gmehling J, Rasmussen P. Vapor-liquid Equilibria Using UNIFAC. A Group Contribution Model. The Netherlands: Elsevier science publishers B.V; 1977.
- [20] Pulido JL, Maciel MRW, Filho RM. Nuevas Perspectivas en Procesos de Separación: Simulación Columna de Destilación con Integración Interna de Calor (CDIIC). *rev.ion*. 2010;23(1):7-12.
- [21] Pulido JL, Cespedes IDS, Delgado ADG, Navas JB, Concha VOC, Nunhez JR. Estudo Termoquímico na Produção de Aditivo de Gasolina Tert-Amyl-Methyl-Ether (TAME). *rev. ion*. 2019;32(1):87-95.

