



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS, EM COLUNAS DE ABSORÇÃO EM CONTRACORRENTE, USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE NO SIMULADOR ASPEN HYSYS

Manoel Raimundo dos Santos Junior

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, do Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. -Ing. Nélio Teixeira Machado

Coorientadora: Profa. Dra. Elinéia Castro Costa

Belém – PA

Agosto – 2022

**“SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO DE MISTURAS
DE HIDROCARBONETOS, EM COLUNAS DE ABSORÇÃO
CONTRACORRENTE, USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE
NO SIMULADOR ASPEN HYSYS”**

Manoel Raimundo dos Santos Junior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Nélio Teixeira Machado

Prof. Dr. -Ing. Nélio Teixeira Machado
(Orientador – PRODERNA/UFPA)

Elinéia Castro Costa

Profa. Dra. Elinéia Castro Costa
(Coorientadora – UEA)

Raul Nunes de Carvalho Junior

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior
(Membro Interno – PRODERNA/UFPA)

Marcelo Costa Santos

Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
(Membro Externo ao programa - PPGEQ/UFPA)

Luiz Borges

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(Membro Externo à Instituição - IME)

Sílvio Alex Pereira da Mota

Prof. Dr. Sílvio Alex Pereira da Mota
(Membro Externo à instituição - PPGQ/UNIFESSPA)

Douglas Rocha de Castro

Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro
(Membro Externo à instituição – CEULBRA/AM)

Agosto de 2022

Belém, PA - Brasil

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Biblioteca do Instituto de Tecnologia / UFPA – Belém-PA**

S237s Santos Junior, Manoel Raimundo dos
Simulação do processo de desacidificação de misturas de hidrocarbonetos, em colunas de absorção em contracorrente, usando CO₂ supercrítico como solvente no simulador Aspen Hysys/ Manoel Raimundo dos Santos Junior. — 2022.

Orientador: Nélio Teixeira Machado;

Coorientadora: Elinéia Castro Costa

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2022.

1. Extração com fluido supercrítico 2. Extração por solventes 3. Óleos vegetais I. Título.

CDD 23. ed. – 660.28424

Elaborado por Maria Ivone Maia da Costa – CRB-2/768

Esta tese é dedicada a todas as pessoas que me apoiaram antes e durante esse processo, ressalto que foram muitas dentre familiares, professores, amigos e colegas. Em especial: a minha querida vovó Amada dos Santos, meu grande exemplo de carinho e amor com os netos mesmo em meio às adversidades; aos meus pais, Solange Santos e Heráclito de Almeida, que sempre me apoiaram incondicionalmente nos estudos orientando-me a seguir olhando para frente; a minha esposa, Adriana Santos, pelo apoio e compreensão nos dias turbulentos em que tive que ficar ausente da família e dedicado ao curso, além do apoio alimentício nesta reta final da tese - a garrafa do cafézinho! Aos meus filhos, Lucas, Felipe, Mateus, Manuela e Davi, que em determinados momentos ficaram sem minha presença como pai durante este período. Aprendi, ao longo de minha vida, que não conseguimos atingir um objetivo sozinho e por isso, embora esse título de doutor seja oficialmente meu, ele é dedicado moralmente à todos vocês!

Agradecimentos

Meus agradecimentos iniciais são direcionados aos meus pais: Solange Santos e Heráclito de Almeida (*in memoriam*), que sempre deram o seu máximo para patrocinar e incentivar tudo relacionado aos meus estudos. Obrigado pai onde quer que esteja. Obrigado mãe, eu lhe serei sempre grato!

À minha sempre amada vovó Amada dos Santos (*in memoriam*) pela maneira exemplar de dedicação e solicitude aos netos e meu primeiro contato com a forma mais bela de paciência e amor, muito obrigado vovó onde quer que a Sra. se encontre. Nunca esqueci seu empenho e delicadeza ao me ensinar. Eu sempre lhe amarei!

Aos meus irmãos e irmãs: Joseane (Ani), Kátia (Koquinha), Marco (Kokota), Márcio (Bossa), Alan (Portuga) e Marcelo (Macaxeira), nossa convivência e competição nos estudos foi benéfica à todos e incentivaram-me para este momento. Obrigado manos e manas.

À minha esposa Adriana Santos, sempre apoiando e incentivando a realização deste curso, chamando para si a responsabilidade de pai e mãe, principalmente nos momentos em que não pude estar presente fisicamente com nossos filhos. O tempo todo ao meu lado, incondicionalmente. Estes esforços necessários, ao longo de todo o processo, servirão como exemplo. Obrigado Vida!

Aos meus filhos: Lucas, Felipe, Mateus, Manuela e Davi pela compreensão de, neste período, não poder estar com vocês todas as vezes que se fizeram necessárias. Obrigado.

Ao meu orientador Prof. Dr. -Ing. Nélio Teixeira Machado, pela incansável assistência na elaboração deste trabalho e dos artigos, bem como por todo conhecimento que me foi transmitido.

À minha Coorientadora Profa. Dra. Elinéia Castro Costa pelo apoio na realização deste trabalho, pela sua disposição e presteza em me ensinar.

Tendo em vista que o tempo é um bem extremamente valioso para a vida, gostaria de agradecer pela distância temporal dedicada à leitura, compreensão, avaliação e principalmente pelas sugestões dadas a esta tese por parte da banca avaliadora, personificada na figura do Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior, Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges, Prof. Dr. Marcelo Costa Santos, Prof. Dr. Sílvio Alex Pereira da Mota e o Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro.

Ao meu amigo, parceiro e grande incentivador Prof. Dr. Rubens Silva.

Ao Prof. Dr. Edmilson dos Santos Moraes responsável por me conduzir ao doutoramento do PRODERNA.

À todos os colegas de doutoramento pelo apoio, companheirismo e principalmente pelos momentos de descontração diante dos imbróglis inesperados.

À Faculdade de Física, Instituto de Ciências Exatas e Naturais bem como a própria UFPA por possibilitar a realização deste curso com dedicação exclusiva.

Aos professores e funcionários da UFPA e do PRODERNA que colaboraram para o sucesso deste trabalho.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda
pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*
(Arthur Schopenhauer, Parerga und Paralipomena, 1851)

Resumo do projeto de Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (Dr. Eng.)

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS, EM COLUNAS DE ABSORÇÃO EM CONTRACORRENTE, USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE NO SIMULADOR ASPEN HYSYS

Manoel Raimundo dos Santos Junior

Agosto/2022

Orientador: Prof. Dr. -Ing. Nélio Teixeira Machado

Coorientadora: Profa. Dra. Elinéia Castro Costa

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Neste trabalho, foi sistematicamente investigado a desacidificação do produto líquido orgânico (PLO) obtido via craqueamento térmico catalítico do óleo de palma a 450 °C, 1,0 atmosfera, com 10% (m/m.) de Na₂CO₃ como catalisador, em colunas de absorção multiestágio em modo contracorrente com dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂) como solvente, aplicando o simulador de processos químicos Aspen HYSYS®. Em um estudo anterior, a base de dados termodinâmica e a modelagem das equações de estado necessárias para simular a desacidificação do PLO foram apresentadas [*Molecules* 2021, 26, 4382. <https://doi.org/10.3390/molecules26144382>]. Este trabalho propõem um novo fluxograma, composto por 03 colunas de absorção, 10 válvulas de expansão, 10 tambores flash, 08 trocadores de calor, 01 bomba de alta pressão e 02 make-up de CO₂, visando melhorar a desacidificação do PLO. A simulação foi realizada a 333 K, 140 bar e (S/F) = 17; 350K, 140 bar e (S/F) = 38; 333 K, 140 bar e (S/F) = 25. A simulação mostrou que 81,49% do PLO pode ser recuperado e as concentrações de hidrocarbonetos nos extratos nas colunas de absorção 01 e 02 foram 96,95% e 92,78% (m/m.) em base livre de solvente, enquanto a corrente de fundo da coluna de absorção 03 foi enriquecida em compostos oxigenados com concentrações de até 32,66% (m/m.) em base livre de solvente, mostrando que o CO₂-SC foi capaz de desacidificar os produtos líquidos orgânicos, obtendo frações com menor teor de olefinas. As melhores condições de desacidificação foram obtidas a 333 K, 140 bar e (S/F) = 17.

Palavras-chave: PLO; Desacidificação; Colunas absorventes; Fluxograma de processos; Simulação de Processos; Aspen HYSYS.

Abstract of the Thesis project presented to PRODERNA/UFPA as part fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Natural Resources Engineering (Dr. Eng.)

SIMULATION OF THE DEACIDIFICATION PROCESS OF HYDROCARBON MIXTURES, IN COUNTERCURRENT ABSORPTION COLUMNS, USING SUPERCRITICAL CO₂ AS SOLVENT IN THE ASPEN HYSYS SIMULATOR

Manoel Raimundo dos Santos Junior

August/2022

Thesis Advisor: Prof. Dr. -Ing. Nélio Teixeira Machado

Thesis Co-advisor: Profa. Dra. Elinéia Costa Castro

Concentration Area: Use and Transformation of Natural Resources

In this work, the deacidification of organic liquid products (OLP) obtained by thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atmosphere, with 10% (wt.) Na₂CO₃ as catalyst, in multistage countercurrent absorber columns using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) as solvent, with Aspen HYSYS[®] process simulator was systematically investigated. In a previous study, the thermodynamic database and the modeling of equations of state necessary to simulate the deacidification of OLP were presented [*Molecules* 2021, 26, 4382. <https://doi.org/10.3390/molecules26144382>]. This work addresses a new flowsheet, consisting of 03 absorber columns, 10 expansions valves, 10 flash drums, 08 heat exchanges, 01 high pressure pump, and 02 make-up of CO₂, aiming to improve the deacidification of OLP. The simulation was performed at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17; 350 K, 140 bar, and (S/F) = 38; 333 K, 140 bar, and (S/F) = 25. The simulation shows that 81.49% of OLP could be recovered and the concentrations of hydrocarbons in the extracts of absorber-01 and absorber-02 were 96.95% and 92.78% (wt.) in solvent-free basis, while the bottom stream of absorber-03 was enriched in oxygenates compounds with concentrations up to 32.66% (wt.) in solvent-free basis, showing that SC-CO₂ was able to deacidify liquid organic products, obtaining fractions with lower olefin content. The best deacidifying conditions was obtained at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17.

Keywords: OLP; Deacidification; Absorber columns; Process flowsheet; Process Simulation; Aspen HYSYS.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Contexto Geral	2
1.2	Motivação	4
1.3	Objetivos	5
1.3.1	Objetivo Geral	5
1.3.2	Objetivos Específicos	5
2	FUNDAMENTOS	6
2.1	Combustíveis derivados de Petróleo	6
2.1.1	Gasolina	7
2.1.1.1	Gasolina Automotiva	8
2.1.1.2	Gasolina de Aviação	9
2.1.2	Querosene	10
2.1.3	Diesel Automotivo	10
2.2	Energias Renováveis	11
2.2.1	Óleos Vegetais	12
2.2.2	Óleo de Palma	13
2.3	Craqueamento Termo-catalítico	14
2.3.1	Craqueamento Termo-catalítico de Óleos Vegetais	16
2.3.2	Craqueamento Termo-catalítico do Óleo de Palma	16
2.3.3	Catalisadores Básicos (Na_2CO_3)	18
2.3.4	Análise Físico-química do Produto Líquido Orgânico	18
2.4	Modelagem e Simulação	19
2.4.1	Definição de Modelagem, Simulação e Processo	19
2.4.2	Modelagem e Simulação de Processos	19
2.4.3	Simuladores da Engenharia de Processos	20
2.5	Fundamentos de Tecnologia de Fluido Supercrítico	21
2.5.1	Definição de Fluido Supercrítico	21
2.5.2	Diagrama P-T do CO_2 Supercrítico	21
2.5.2.1	Propriedades Físicas e Termofísicas do Fluido Supercrítico	25
2.5.2.1.1	Densidade do CO_2 Supercrítico	25
2.5.3	Extração de Fluido Supercrítico	27
2.5.3.1	Extração de Gás em Multiestágios	28
2.5.4	Fracionamento e Purificação de Misturas Líquidas utilizando CO_2 Supercrítico como Solvente	30

2.5.4.1	Modelagem e Simulação do Fracionamento de Misturas Multicomponente em Colunas de Absorção Multiestágios	32
2.6	Estado da Arte do fracionamento e/ou purificação de misturas líquidas utilizando CO₂-SC em colunas multiestágios em contracorrente	36
3	METODOLOGIA	40
3.1	Metodologia da Simulação	40
3.2	Metodologia dos Procedimentos de Simulação	42
3.3	Estratégia do Fluxograma do Processo de Simulação	43
3.4	Equações de Estado (EdEs)	47
3.4.1	A EdE Virial	47
3.4.2	EdE de van der Waals	50
3.4.3	EdE de Redlich-Kwong para substâncias puras	51
3.4.4	EdE de Soave-Redlich-Kwong para substâncias puras	51
3.4.5	EdE RK-Aspen para substâncias puras	52
3.4.6	Abordagem genérica das ECdEs e Adequações para Misturas	52
3.4.6.1	Formas de $f(V)$	53
3.4.6.2	Formas de $\alpha(T_r, \omega)$	54
3.4.6.3	Regras de mistura	56
3.4.6.4	Parâmetros de interação binários	57
3.5	Modelagem do Equilíbrio de Fase	58
3.6	Métodos Preditivos das Propriedades Críticas, Termofísicas e Fator Acêntrico	59
3.6.1	Métodos para estimativa das propriedades termofísicas dos principais hidrocarbonetos presentes no PLO	59
3.6.2	Métodos selecionados para prever T_b , T_c , P_c e V_c	60
3.7	Métodos selecionados para estimar o fator acêntrico	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
	REFERÊNCIAS	85

Lista de Figuras

Figura 1.	Partes do fruto do dendezeiro	13
Figura 2.	Fluxograma da produção de biocombustíveis a partir do craqueamento catalítico de óleo vegetal.	15
Figura 3.	Diagrama P-T de uma substância pura e estados termodinâmicos de agentes de separação usados no processo de separação tradicional	22
Figura 4.	Diagrama de fase do CO ₂ puro	23
Figura 5.	Diagrama de fases para a substância pura CO ₂	24
Figura 6.	Comportamento da densidade do dióxido de carbono em função da temperatura e pressão.	27
Figura 7.	Fluxograma de uma extração de fluido supercrítico.	28
Figura 8.	Fluxograma simplificado de uma coluna de multiestágio em contracorrente.	28
Figura 9.	Fase de equilíbrio em estágio único.	33
Figura 10.	Cascata com N estágios e em equilíbrio.	34
Figura 11.	Equilíbrio de fase de alta pressão para os pares binários PLO-compostos-i + CO ₂ : (1.º) <i>decano</i> + CO ₂ [1], (2.º) <i>undecano</i> + CO ₂ [2], (3.º) <i>tetradecano</i> + CO ₂ [3], (4.º) <i>pentadecano</i> + CO ₂ [4], (5.º) <i>hexadecano</i> + CO ₂ [5], (6.º) <i>ácido palmítico</i> + CO ₂ [6, 7] e (7.º) <i>ácido oleico</i> + CO ₂ [8], descritos no literatura.	42
Figura 12.	Etapas da simulação do processo da desacidificação/desoxigenação do PLO usando Aspen HYSYS® 8.4, conforme descrito em outro lugar [9]: 1-Seleção do tipo da lista de componentes; 2- Criação da lista de componentes; 3-Criação do basis; 4-Composição do fluxograma do processo.	44
Figura 13.	Fluxograma do algoritmo da estratégia de simulação da desacidificação/desoxigenação dos produtos líquidos orgânicos, obtidos por craqueamento termo-catalítico do óleo de palma a 450 °C, 1,0 atm e 10% (m/m.) de Na ₂ CO ₃ como catalisador, em colunas de absorção de multiestágio em contracorrente usando CO ₂ -SC como solvente, ilustrando a 1.ª parte do fluxograma contendo a coluna de absorção-01 e coluna de absorção-02.	48

Figura 14. Fluxograma do algoritmo da estratégia de simulação da desacidificação/desoxigenação dos produtos líquidos orgânicos, obtidos por craqueamento termo-catalítico do óleo de palma a 450 °C, 1,0 atm e 10% (m/m.) de Na₂CO₃ como catalisador, em colunas de absorção de multiestágios em contracorrente usando CO₂-SC como solvente, ilustrando a 2.^a parte do fluxograma contendo a coluna de absorção-03. 49

Lista de tabelas

Tabela 1.	Frações e Produtos Refinados	7
Tabela 2.	Limites Típicos de Número de Carbono e intervalo do Ponto de Ebulição para alguns Produtos Petrolíferos	8
Tabela 3.	Vantagens e desvantagens do dióxido de carbono supercrítico como solvente	25
Tabela 4.	Propriedades de transporte de gases, líquidos e EFS	26
Tabela 5.	Condições de operação da simulação do processo de desacidificação do PLO, utilizando CO ₂ -SC como solvente, com auxílio do simulador de processo químico Aspen HYSYS® 8.6 (Aspen One®, 2015).	43
Tabela 6.	Funções de volume do termo atrativo das ECdEs	54
Tabela 7.	Funções alfa do termo atrativo das ECdEs	55
Tabela 8.	Regras de mistura de van der Waals modificadas	57
Tabela 9.	Equações usadas pelos métodos de contribuição do grupo.	61

Lista de abreviaturas e siglas

Na_2CO_3	Carbonato de Sódio
EIA	Agência norte-americana de Administração de Informação Energética
CO_2	Dióxido de Carbono
TG	Triglicerídeos
EFS	Extração com Fluido Supercrítico
$\text{CO}_2\text{-SC}$	Dióxido de Carbono Supercrítico
ABRAPALMA	Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma
PLO	Produto Líquido Orgânico
S/F	Razão entre o Solvente e a Alimentação
TEL	Tetraetilchumbo
GEE	Gases de Efeito Estufa
OPB	Óleo de Palma Bruto
OPP	Óleo de Palmiste
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
FFS	Fracionamento com Fluido Supercrítico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
EdE(s)	Equação(ões) de Estado
EdE-vdW	Equação de Estado de van der Waals
ECdE(s)	Equação(ões) Cúbica(s) de Estado
EdE-RK	Equação de Estado de Redlich e Kwong
EdE-SRK	Equação de Estado de Soave, Redlich e Kwong
EdE RK-Aspen	Equação de Estado do banco de dados do Aspen HYSYS [®] 8.6
EdE-PR	Equação de Estado de Peng-Robinson

EdE-CG	Equação de Estado com Contribuição de Grupo
Z	Fator de Compressibilidade
ω	Fator Acêntrico
P_c	Pressão no Ponto Crítico
V_c	Volume no Ponto Crítico
T_c	Temperatura no Ponto Crítico
T_r	Temperatura Reduzida
T_b	Temperatura de Ebulição Normal
P^{sat}	Pressão de Saturação
FO	Função Objetivo
DQM	Desvio Quadrático Médio
k_{ij}	Parâmetro de Interação Binária entre as substâncias i e j
PVT	Pressão, Volume e Temperatura
ELV	Equilíbrio entre o Líquido e Vapor
p_i	Parâmetro relacionado à polaridade da substância pura i
m_i	Parâmetro relacionado ao Fator Acêntrico da substância pura i
x_i	Composição da substância pura i
PIB	Parâmetro de Interação Binária
ASOG	Analytical Solution Of Groups (Solução Analítica de Grupos)
UNIFAC	UNIversal Functional Activity Coefficient (Coeficiente de Atividade Funcional Universal)
VTPR	Volume Translated Peng-Robinson (Volume Transladado de Peng-Robinson)
BASF	Badische Anilin & Soda Fabrik (Fábrica de Anilina e Soda de Baden)
ASPEN	Advanced System for Process Engineering (Sistema Avançado para Engenharia de Processos)
MIT	Massachusetts Institute of Technology (Instituto de Tecnologia de Massachusetts)

1 Introdução

O craqueamento termo-catalítico é um dos processos mais promissores para converter e/ou transformar óleos vegetais, óleos residuais, gorduras animais, misturas de ácidos carboxílicos, sabões de ácidos carboxílicos, espuma, graxa, gorduras e gordura animal residual, em biocombustíveis à base de hidrocarbonetos líquidos. Este processo tem como objetivo a obtenção de hidrocarbonetos líquidos para uso como combustíveis. [10, 11, 12, 13, 14]

Os produtos de reação obtidos por transformação termoquímica de óleos vegetais, óleos residuais, gorduras animais, mistura de ácidos carboxílicos, espuma, graxa e gorduras, sabões de ácidos carboxílicos e gorduras animais residuais incluem combustíveis gasosos e líquidos, água, fase ácida aquosa, e coque. As propriedades físico-químicas e a composição química dos produtos líquidos orgânicos dependem das propriedades composicionais e físico-químicas da matéria-prima, temperatura do processo, tempo de residência, modo de operação (reator de leito fluidizado, reator de leito de lodo, etc.), presença de água na matéria-prima e seletividade da natureza do catalisador (ácido, básico). [15, 16, 17]

Os produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento catalítico de matérias-primas de base lipídica, incluindo óleo de palma, *Mesua ferrea*, óleo L, óleo de girassol residual, ácidos carboxílicos, gorduras animais, sabões de ácidos carboxílicos, assim como os derivados sintéticos de ácidos carboxílicos metil octanoato, usando sais de sódio como catalisadores básicos (por exemplo, Na_2CO_3), bem como catalisadores com propriedades básicas como zeólitas X (por exemplo, KNaX1, CsNaX1) produzido a partir de zeólitas FAU, silicato mesoporoso ordenado SBA-15 e argilas (sepiolita e hidrotalcita) impregnadas com céσιο, apresentam baixa concentração de ácidos carboxílicos, devido à atividade do catalisador na etapa de craqueamento secundário, enquanto os ácidos carboxílicos são quebrados para produzir hidrocarbonetos. Os produtos líquidos orgânicos podem ser refinados e/ou atualizados aplicando processos físicos (filtração, decantação e centrifugação) e processos de separação térmica, incluindo destilação, extração líquido-líquido e adsorção, para produzir frações semelhantes a combustíveis verdes de alta qualidade com potencial para substituir parcialmente os combustíveis fósseis. As desvantagens dos produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento catalítico de matérias-primas de base lipídica, incluindo óleos vegetais, óleos residuais, gorduras animais, mistura de ácidos carboxílicos, espuma, graxa e gorduras, sabões de ácidos carboxílicos e gorduras animais residuais permanecem no altos valores de acidez, se forem usados catalisadores com propriedades e/ou características ácidas, bem

como as altas concentrações de olefinas, tornando-o um combustível corrosivo e instável. [14, 16, 18, 19, 20]

1.1 Contexto Geral

A crise energética mundial ocorrida na década de 1970 questionou a crença determinística do provimento dos combustíveis fósseis como ilimitado e barato. [21] O cenário atual evidencia que tais combustíveis não são renováveis, cujos preços aumentam com o declínio das reservas de petróleo, impactam agressivamente no meio ambiente e produzem gases de efeito estufa que provocam aumento do aquecimento global. [22] A agência norte-americana de Administração de Informação Energética (EIA) alerta que até 2040 as emissões de dióxido de carbono (CO_2) relacionadas à energia dos países em desenvolvimento serão 127% maiores do que as economias mais desenvolvidas do mundo, a partir da linha de base de 2010. Contribuindo para o aumento das ondas de calor, secas e inundações. O aumento exponencial das emissões de CO_2 somado à preocupação da redução na produção petrolífera tem direcionado a atenção e o esforço da comunidade científica global no intuito de encontrar um recurso mais sustentável que possa substituir as fontes tradicionais de energia. [23] Por conseguinte, os países em desenvolvimento começaram a produção de biocombustível, combustível este proveniente de uma fonte orgânica denominada biomassa. [23, 24] A energia baseada na biomassa é considerada neutra em carbono, pois a quantidade de CO_2 emitida para a atmosfera durante a combustão é igual à mesma quantidade capturada pela fotossíntese ao longo da vida da planta. A biomassa tem um papel integral na energia atual e futura, atendendo à crescente demanda global e atingindo as metas de desenvolvimento de energia sustentável. [21, 22]

Para se obter biocombustível a partir da biomassa, a metodologia mais viável é a conversão termoquímica, a qual se divide em: combustão, torrefação, pirólise ou craqueamento térmico, liquefação hidrotérmica e gaseificação. O principal objetivo da conversão termoquímica é eliminar subprodutos indesejáveis, otimizando os parâmetros do processo. A pirólise da biomassa é uma abordagem emergente e uma técnica promissora para a produção de biocombustível em altas temperaturas (250–600) °C em uma condição inerte. seus produtos são divididos em bio-óleo, biocarvão e gás de síntese, que podem ser empregados como fontes de geração de energia ou outras aplicações com atributos destacados, como não agressivo ao meio ambiente, baixo custo e biodegradação. [21] O craqueamento térmico de bio-óleos *in natura* ou transformados usando catalisadores, é uma rota tecnológica alternativa para a produção de combustíveis líquidos a partir de fontes renováveis. Consiste na decomposição térmica de triglicerídeos (TG) na ausência de oxigênio ou compostos oxigenados, com ou sem o uso de catalisadores,

resultando numa mistura multicomponente complexa de hidrocarbonetos e outros, rica em frações similares à gasolina, querosene e diesel de origem fóssil. [22]

As técnicas convencionais de purificação de óleos possuem as desvantagens de terem um longo tempo para extração, alto custo de solventes, baixa seletividade e decomposição térmica de compostos termolábeis. Portanto, o uso de tecnologias não convencionais tem sido cada vez mais aplicado devido ao fato dessas técnicas poderem operar sem luz e oxigênio, em temperatura ou pressão elevada, combinadas com baixo consumo de solvente orgânico, alta seletividade e baixo tempo de extração. Tais técnicas não convencionais foram relatadas em diferentes indústrias de processo, dentre elas as principais são: *Extração com Fluido Supercrítico* (EFS), Extração com Líquido Pressurizado, Extração Assistida por Microondas, Extração por Ultrassom e Extração por Campos Elétricos Pulsados. [25, 26] A técnica de EFS tem sido elogiada por seu desempenho excepcional. Atualmente, a utilização da EFS é amplamente aplicada não só nas áreas de alimentos e medicamentos, mas também nas áreas de toxicologia, química, meio ambiente, têxtil, petroquímica, polímeros, entre outras. Realizações significativas na área de tecnologia de fluido supercrítico nas últimas três décadas impulsionaram a extração de materiais vegetais naturais usando este método de extração e foi descrito como uma tecnologia ambientalmente segura. Além disso, os fluidos supercrítico têm propriedades de transporte melhores do que os líquidos porque dependem de sua densidade, ao contrário dos solventes líquidos, ademais é ajustável pela mudança de pressão e temperatura. Dentre os vários fluidos supercríticos usados para extração, o dióxido de carbono supercrítico ($\text{CO}_2\text{-SC}$) é uma alternativa atraente aos solventes orgânicos porque é não inflamável, atóxico, não corrosivo, fácil de manusear e barato. A grande vantagem do CO_2 é estar disponível em grandes quantidades, com um alto grau de pureza, possuindo a capacidade de solubilizar substâncias lipofílicas e podendo ser facilmente removido dos produtos finais. Outra vantagem do CO_2 é ser gasoso na temperatura e pressão ambientes, o que torna a recuperação dos compostos muito simples e fornece extratos livres de solventes. [25, 26, 27]

A *modelagem e simulação* de sistemas têm se mostrado bastante promissoras nas mais diversas áreas do conhecimento. [28, 29] Em particular, na engenharia de processos esta ferramenta é profundamente eficaz nas mais variadas aplicações industriais, entre as quais ressaltasse a desacidificação de óleos vegetais. [30, 31] Além de serem a maneira mais conveniente e eficiente de ilustrar o processo de extração de fluido supercrítico em comparação com sua aplicação real. O estudo do comportamento dinâmico do sistema e a otimização dos parâmetros do processo são possíveis via simulação e, portanto, a viabilidade econômica do processo de EFS pode ser estimada. [30]

No tocante ao óleo vegetal, a revista *Diagnóstico da produção sustentável da*

palma de óleo, publicada em 2018, confrontou a realidade nacional da produção de palma de óleo e o seu potencial teórico. Percebe-se acentuadamente que o mesmo reúne condições para ganhar grande representatividade entre as fontes de óleo para a produção de biodiesel, além de abastecer a indústria de alimentos. Segundo dados da Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma (ABRAPALMA) a área cultivada no Brasil é de cerca de 236 mil hectares, incluindo áreas de agroindústrias, pequenos e médios proprietários, agricultores familiares e integrantes da reforma agrária. O primeiro grupo (agroindústrias) representa cerca de 90% das áreas, enquanto os pequenos e médios proprietários representam cerca de 5,1%, e o terceiro grupo (4,9%). O estado do Pará possui grande protagonismo na cultura, com 88% da área plantada, seguido pelos estados da Bahia (11%) e de Roraima (1%). No Brasil, só pode ser plantada em áreas degradadas, que não teriam outra utilização. [32, 33]

Os óleos extraídos da palma de óleo (dendezeiro) estão entre os mais produzidos e comercializados no mundo. A pirólise é um processo que possibilita o uso do azeite de dendê ou óleo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.), para a produção de bio-óleo, assim como combustíveis gasosos, e uma fase sólida. [34] A produção de bio-óleo por pirólise de biomassa é um processo muito interessante e atraente, mas enfrenta problemas técnicos complexos. [35] O bio-óleo produzido via pirólise é uma mistura de multicomponente complexo contendo compostos oxigenados e hidrocarbonetos (alifáticos, aromáticos) [36, 37], o que torna difícil o processo de separação/purificação. [34, 9]

Um processo com grande potencial para remover oxigenados do produto líquido orgânico (PLO), produzido via craqueamento termo-catalítico de material lipídico, é a extração de gás em múltiplos estágios, utilizando CO₂-SC como solvente, com base em estudos similares relatados na literatura. [38] No entanto, o conhecimento do equilíbrio de fase para o sistema complexo PLO-CO₂ é necessário.

1.2 Motivação

Destarte que o óleo de palma é o óleo vegetal mais produzido, além de consumido, no mundo todo e o maior produtor brasileiro é o estado do Pará. [32] Por conseguinte, a sua escolha como biomassa para a produção de biocombustível torna-se bastante relevante, ademais, temos a rota da pirólise de óleos vegetais bem eficientemente consolidada na engenharia de processos, bem como a técnica da modelagem e simulação de processos, além de destacar-se neste cenário a técnica promissora da extração utilizando fluido supercrítico.

Esta conjuntura de fatores consolidados e bem vantajosos, provocou uma motivação na direção da modelagem e simulação da purificação do biocombustível proveniente

da pirólise do óleo de palma, visando também a busca de uma perspectiva para se mitigar os problemas energéticos, decorrentes das fontes de origem fóssil. Escolhendo-se a rota da pirólise da biomassa para se produzir biocombustível, bem como a técnica de EFS tendo o CO_2 como solvente.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Modelagem e simulação do processo de desacidificação do produto líquido orgânico obtido via craqueamento termo-catalítico do óleo de palma, em colunas de absorção de múltiplos estágios em modo de contracorrente, com CO_2 supercrítico como solvente, utilizando-se o simulador comercial Aspen HYSYS[®] 8.6 (Aspen One[®], 2015).

1.3.2 Objetivos Específicos

Aplicar a base de dados termodinâmica assim como a modelagem, utilizando-se as equações de estado necessárias para simular a desacidificação do produto líquido orgânico, obtido via craqueamento termo-catalítico do óleo de palma a $450\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm e 10% (m/m.) de Na_2CO_3 como catalisador.

Propor um novo fluxograma composto por três (3) colunas de absorção, objetivando-se melhorar o processo de desacidificação do produto líquido orgânico.

Investigar o efeito da pressão, temperatura e da razão entre o solvente e a alimentação (S/F) no desempenho do processo, através da análise do rendimento, recuperação de hidrocarbonetos, oxigenados e ácidos carboxílicos nas correntes de topo e de base, assim como a viabilidade de obtenção de frações desoxigenadas/desacidificadas do bio-óleo do óleo de palma.

2 Fundamentos

2.1 Combustíveis derivados de Petróleo

Petróleo pode ser definido como qualquer mistura de hidrocarbonetos de gás natural, condensado ou petróleo bruto. O petróleo bruto é o principal material de origem para quase todos os produtos petrolíferos. Este material é destilado em uma série de frações para fazer diferentes produtos petrolíferos, cada um caracterizado pela temperatura e pressão de destilação. Assim, o tipo de produto petrolífero é resultado direto do ponto de ebulição do petróleo bruto utilizado no produto.[39]

Para compreender os produtos petrolíferos é necessário compreender a sua composição, bem como os processos que são utilizados na sua produção. As refinarias produzem três categorias principais de combustível: destilados leves, como gasolina para carros; destilados médios, como combustível de aviação, querosenes de aquecimento e óleos diesel; e combustíveis mais pesados chamados óleos combustíveis, como bunker marítimo usado para abastecer navios e outros fins industriais (Tabela 1). Em uma quarta categoria, tudo o mais produzido em uma refinaria é agrupado, como gases de refinaria, gás liquefeito de petróleo, solventes, óleos básicos, lubrificantes, coque de petróleo, betume e cera. Há de se pontuar que dentro do comércio dos produtos petrolíferos, a gasolina e o diesel têm as maiores margens para as refinarias. Com efeito, os Estados Unidos produzem mais gasolina do que qualquer outra parte do mundo, enquanto a Europa e a Ásia produzem mais diesel. Em todo o mundo, o óleo diesel é o maior produto refinado.[40]

O petróleo bruto é valioso por causa de seus constituintes químicos extremamente ricos e alta densidade de energia, mas antes que o produto refinado possa ser vendido no mercado, suas moléculas devem ser separadas, processadas e finalizadas de acordo com as especificações exigidas pelos usuários e pelo governo. Infelizmente, a nomenclatura dos produtos petrolíferos pode ser bastante confusa devido à longa história da indústria e às mudanças que ocorreram. Vários nomes podem ser aplicados a um produto ou um nome pode ser aplicado a vários produtos. Os nomes históricos são tão comuns quanto a terminologia moderna, e muitas vezes existem diferenças regionais significativas.[40, 41]

O número de carbono e a faixa de ponto de ebulição são os mais úteis para delinear os constituintes químicos brutos dos produtos petrolíferos e suas propriedades de destilação (Tabela 2). Ao contrário da água, que ferve em uma única temperatura, os combustíveis de transporte representam misturas de centenas de hidrocarbonetos e cada

molécula de hidrocarboneto tem seu ponto de ebulição específico e, portanto, a destilação de produtos refinados ocorrem em um determinado intervalo de temperatura. De um modo geral, um combustível mais volátil terá maior pressão de vapor e destilará a uma temperatura mais baixa do que um combustível menos volátil. Simplesmente combinando perfis de destilação, uma refinaria pode obter muitas das outras propriedades desejadas do produto refinado.[40, 41]

Tabela 1. Frações e Produtos Refinados

Frações Pesadas	Frações Estreitas	Produtos Refinados
Gases de petróleo	Gás natural	<ul style="list-style-type: none"> • Metano
	Líquidos de gás natural	<ul style="list-style-type: none"> • Etano • Propano • Butanos
Destilados leves	Naftas	<ul style="list-style-type: none"> • Nafta leve • Nafta pesada
	Gasolinas	<ul style="list-style-type: none"> • Gasolina de motor • Gasolina de aviação
Destilados médios	Querosenes	<ul style="list-style-type: none"> • Gasolina de Jato • Gás combustível de turbina • Querosene
	Óleos combustíveis leves	<ul style="list-style-type: none"> • Combustíveis diesel • Óleo combustível leve (combustíveis para queimadores)
	Óleos combustíveis pesados	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo combustível residual (combustíveis para queimadores)
Extremos pesados		<ul style="list-style-type: none"> • Óleo básico e lubrificantes • Ceras
	Produtos especiais	<ul style="list-style-type: none"> • Betume • Coque de petróleo • Negro de carbono

Fonte: Adaptado de [40]

2.1.1 Gasolina

A gasolina é composta por muitos hidrocarbonetos com estrutura molecular diferente, contendo também algumas quantidades de enxofre, oxigênio, nitrogênio e impurezas. Em geral, as moléculas com maior número de átomos têm pontos de ebulição

Tabela 2. Limites Típicos de Número de Carbono e intervalo do Ponto de Ebulição para alguns Produtos Petrolíferos

Produto	Limite de carbono		Ponto Ebulição (°C)	
	mínimo	máximo	mínimo	máximo
Gás de refinaria	1	4	-161	-1
Gás de petróleo liquefeito	3	4	-42	-1
Nafta	5	17	36	200
Gasolina	4	12	-1	216
Querosene/combustível diesel	8	18	126	258
Combustível de aviação	8	16	128	287
Óleo combustível	12	>20	216	421
Óleo lubrificante	>20		>343	

Fonte: Adaptado de [40]

mais altos e seu poder calorífico geralmente aumenta com a saturação do composto, uma vez que a proporção de átomos de hidrogênio para átomos de carbono na molécula aumenta e o poder calorífico maior do hidrogênio em comparação ao carbono é notado. Além disso, os hidrocarbonetos possuem propriedades físicas e químicas diferentes dependendo da cadeia carbono-hidrogênio, o que influencia muito na qualidade da combustão. Os principais compostos de hidrocarbonetos nas misturas de gasolina são parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos.[42]

A gasolina, de forma genérica, pode ser descrita através de sua composição química ou de suas propriedades, a primeira consiste numa mistura complexa de centenas de hidrocarbonetos, de várias classes (parafinas, olefinas, compostos cíclicos e aromáticos) que possuem tamanhos diversos. O desempenho do motor depende, portanto, desta mistura de hidrocarbonetos (e oxigenados) na gasolina; enquanto a segunda consiste em seu enquadramento nos intervalos de especificações exigidos pela regulamentação do local, porém, alguns compostos são comuns à todas as regulamentações – alcanos, ciclanos, aromáticos alcenos e oxigenados.[43]

2.1.1.1 Gasolina Automotiva

Nos primeiros anos do século 20, a gasolina produzida vinha diretamente do que estava presente no petróleo bruto, chamado de gasolina de destilação direta, mas logo se descobriu que se as frações mais pesadas fossem aquecidas a temperaturas mais severas, a degradação térmica (craqueamento) ocorreu produzindo moléculas na faixa da gasolina. Os métodos de craqueamento térmico foram rapidamente seguidos por métodos mais avançados e eficientes, como craqueamento catalítico, hidrocraqueamento,

reforma, alquilação e polimerização para aumentar os volumes de gasolina.[40]

Os motores a gasolina dependem da ignição de ar e combustível comprimidos juntos como uma mistura sem ignição, que é então inflamada no final do curso de compressão usando velas de ignição. A energia é desenvolvida a partir da expansão volumétrica dos gases aquecidos. À medida que motores mais potentes se desenvolveram aumentando a taxa de compressão dos pistões, a detonação prematura (ou detonação) ocorreu com mais frequência e acabou sendo atribuída à gasolina. Algumas gasolinas detonavam mais do que outras, e sabia-se que as gasolinas craqueadas causavam menos detonação do que a gasolina de corrida direta, mas não havia um método de teste padrão na época.[40, 44]

Em 1926, o químico Russel Marker criou uma medida padrão para o desempenho da gasolina, tal métrica é baseada no número de octanas, mais conhecida como *octanagem*. Verifica-se que quanto maior o número de octanas, mais compressão o combustível pode suportar antes de detonar. Isoparafinas e aromáticos têm alto índice de octanas, enquanto *n*-parafinas e olefinas têm baixo índice de octanagem. À medida que as cadeias de *n*-parafinas aumentam, o número de octanas torna-se progressivamente pior, enquanto para as isoparafinas, o número de octanas aumenta à medida que o grau de ramificação aumenta. O índice de octano é provavelmente a propriedade mais cara da gasolina para obter e uma característica chave para desempenho.[40, 44]

A octanagem da gasolina é medida em um motor de teste e é definida por comparação com a mistura de isooctano e *n*-heptano que teria a mesma capacidade antidetonante do combustível em teste. A seleção do *n*-heptano como ponto zero foi devido à sua disponibilidade e alta pureza. A porcentagem de isooctano na mistura é o número de octano do combustível.[40]

2.1.1.2 Gasolina de Aviação

Os combustíveis usados para alimentar os motores das aeronaves eram inicialmente sem chumbo, porém, o motor fazia sons de “batidas” devido aos níveis mais baixos de octanagem. Mas em 1926, a Marinha Americana começou a usar o aditivo Tetraetilchumbo (TEL) adicionando-o diretamente nos tanques de combustível. Nesse período, foi criada a métrica de octanagem para ver o desempenho de combustíveis misturados com TEL em comparação com um combustível com isooctano puro. Esta mistura continha 87% de isooctano e 13% de gasolina sem chumbo, e por isso, foi chamada 87MON com base em seu número de octano no motor. O sistema de classificação MON ainda é amplamente utilizado na indústria automotiva, o que permite que os fabricantes testem os combustíveis em relação ao desempenho do motor, geralmente com a ideia de que quanto maior a classificação MON, melhor o desempenho do motor.

Desde então, até os dias atuais, aditivos de chumbo são misturados na gasolina de aviação para melhorar o desempenho do motor, mas devido ser um poluente ambiental, a cada ano consecutivo, as empresas de petróleo e gás investem milhões de dólares financiando a pesquisa e desenvolvimento de um combustível alternativo sem chumbo para a aviação, acessível e capaz de otimizar a potência do motor.[45]

É um tipo de gasolina de motor que é usada para motores de pistão de aviação. Estes motores são limitados em uso, conseqüentemente seu comércio é muito pequeno e representa apenas uma pequena porcentagem do mercado de gasolina. Sua faixa de destilação geralmente está próxima dos limites de 30 °C e 180 °C em comparação com o intervalo de -1 °C à 216 °C para gasolina de automóvel, uma faixa mais estreita que garante melhor distribuição do combustível vaporizado em motores de aeronaves. A pressão de vapor é limitada para reduzir a ebulição nos tanques e linhas de combustível nas baixas pressões encontradas em grandes altitudes, o que significa que a gasolina de aviação geralmente não contém hidrocarbonetos gasosos, como butanos.[40]

2.1.2 Querosene

Historicamente, o querosene foi o produto do petróleo mais comumente produzido durante o final do século 19, substituindo o óleo de baleia como fonte de iluminação, que por sua vez foi substituído pela lâmpada a gás e luz elétrica. Para evitar que o querosene fosse diluído com a gasolina mais volátil, que na época era considerada um resíduo, foi desenvolvido o teste de ponto de fulgor para padronizar as correntes de produtos.[40]

O querosene, também conhecido como óleo combustível n.º 1, óleo de parafina, óleo de lâmpada ou óleo de carvão, é um hidrocarboneto líquido inflamável comumente usado como combustível. É obtido a partir do petróleo e é usado para queimar aquecedores domésticos, lâmpadas ou fornos e também usado como componente combustível para motores a diesel e tratores, motores a jato e foguetes e como solvente para graxas e inseticidas. É usado como um dos combustíveis comuns para cozinhar.[39, 46, 47]

O querosene tem volatilidade intermediária entre a gasolina e o gás/óleo diesel, destilando entre 150 °C e 300 °C. O querosene é mais pesado que a nafta ou a gasolina, mas mais leve que o óleo diesel. A qualidade da queima é determinada pelo ponto de fumaça e ponto de fulgor e, em menor grau, pelo ponto de nuvem.[40, 46]

2.1.3 Diesel Automotivo

Combustível diesel é o termo usado para qualquer combustível adequado para uso em um motor diesel (ou seja, motores sem velas de ignição que dependem de

compressão). O diesel é mais fácil e mais barato para uma refinaria produzir do que a gasolina e normalmente é misturado de 4 a 6 misturas. O diesel é uma mistura de compostos de hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa de 250 °C à 360 °C e é queimado em um motor de ignição por compressão onde o combustível é atomizado e pulverizado em ar comprimido e quente.[39, 40]

O número de cetano é uma das características mais importantes para o desempenho do combustível diesel e descreve a facilidade com que o combustível diesel se inflama quando é adicionado ao ar aquecido por compressão. O cetano é um hidrocarboneto parafínico com 16 átomos de carbono que inflama com relativa facilidade sob pressão e é usado como referência. O cetano recebe um número de cetano de 100 e os combustíveis diesel são classificados quanto à facilidade de ignição em um motor de teste. Quanto maior o número, mais facilmente o diesel irá inflamar. Quanto maior o número de cetano, menor o atraso de ignição e melhor a qualidade da ignição.[40]

Motores de alta velocidade em carros e caminhões e lanchas tendem a usar diesel de alta velocidade, enquanto motores de média velocidade em geradores de energia e locomotivas a diesel tendem a usar óleo diesel leve. Motores de baixa velocidade em motores de navios e geradores de energia usam óleo combustível residual.[40]

2.2 Energias Renováveis

A extinção prevista das fontes de combustíveis fósseis apresentou grandes desafios para indústria energética no tangente a novas fontes com provimento de energia, mas ecologicamente corretas, com menor (ou nenhuma) emissão e abundantes na natureza. Globalmente, as emissões de gases de efeito estufa (GEE) aumentaram a partir da exploração humana extrema na busca de maneiras de lidar com a crescente demanda de energia dia a dia devido ao crescimento populacional e outras atividades humanas. Os setores: residencial, comercial, industrial, de transporte e de práticas agrícolas, denotam uma forte necessidade de uma alternativa de combustível sustentável. [48]

Após a era de rápido desenvolvimento e avanço do combustível fóssil, o esforço e a atenção da pesquisa devem ser desviados para a descoberta de recursos de combustíveis renováveis e sustentáveis. O emprego de biocombustíveis no setor de energia e transporte deve receber alto interesse de pesquisa devido às suas várias vantagens, como custo de produção mais barato, método de produção mais limpo e redução de problemas ambientais. [49] O biocombustível tem sido percebido como uma alternativa de substituição altamente preferível aos combustíveis fósseis convencionais. É fortemente favorável nas indústrias por suas funcionalidades e vantagens, que são comparáveis e compatíveis com os combustíveis fósseis. Notavelmente, a vantagem distinta do biocombustível é a abun-

dância de recursos disponíveis que são renováveis e mais sustentáveis em comparação com as fontes de combustíveis fósseis que são utilizadas até a extinção. Além disso, o biocombustível tem se mostrado amigo do meio ambiente como combustível alternativo com impactos ambientais reduzidos, levando ao desenvolvimento de um ambiente mais verde. [48]

Estudiosos e pesquisadores nas últimas décadas selecionaram a biomassa como um potencial combustível alternativo no mundo. A biomassa é encontrada principalmente na forma de matéria viva ou plantas vivas recentemente, bem como em resíduos. O termo matéria-prima refere-se a qualquer tipo de material orgânico que possa ser usado para produzir energia. Diferentes matérias-primas têm diferentes composições físicas, mas geralmente todas as matérias-primas incluem quantidades variadas de carbono, água e voláteis orgânicos para a produção de energia. Esta matéria-prima de biomassa é classificada como “teoricamente neutra em carbono”. Isso ocorre porque as plantas que se transformam em matéria-prima de biomassa usam dióxido de carbono durante o estágio de crescimento e repelem a mesma quantidade de carbono para a atmosfera quando são incineradas. [41, 48]

2.2.1 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais representam um importante mercado no mundo com uma ampla variedade de áreas econômicas de interesse, desde nutrição humana ou animal até produção bioquímica ou bioenergética, sendo normalmente recuperados de matrizes naturais por processos de prensagem e/ou extração com solvente. Os óleos vegetais brutos são submetidos a processos de refino para purificação e para evitar reações de degradação. [50]

A composição dos óleos vegetais contém monoacilgliceróis, diacilgliceróis, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos, proteínas em pequenas quantidades e combinações químicas de triacilgliceróis e ácidos graxos livres. O ácido graxo livre é qualquer ácido graxo que não está ligado a uma molécula de glicerol. Na composição dos diversos óleos e gorduras, os ácidos graxos (livres ou esterificados com glicerol) mais encontrados são os ácidos: oleico, linoléico e palmítico. [51, 52]

Os triglicerídeos são os principais componentes de qualquer óleo vegetal bruto e, dependendo da origem do óleo, a distribuição de ácidos graxos e a composição de triglicerídeos podem variar amplamente. Os triglicerídeos e seus ésteres de ácidos graxos são matérias-primas importantes nas indústrias farmacêutica, alimentícia e química. [53]

Os óleos vegetais têm características que os credenciam ao status de “combustíveis sustentáveis”, quais sejam: alto poder calorífico, inexistência de enxofre em sua

composição, produção a partir de culturas vegetais que consomem CO₂ da atmosfera durante a fotossíntese e destacando-se o fato de não gerarem substâncias nocivas ao meio ambiente. [52]

2.2.2 Óleo de Palma

O dendê tem o nome latino, *Elaeis guineensis* Jacq.; o nome do gênero é derivado do grego “elaion”, que significa óleo, o nome da espécie foi proposta pelo botânico holandês Nicholas Joseph von Jacquin em 1763 e o nome específico *guineensis* demonstra que Jacquin atribuiu sua origem à costa da Guiné, na África Ocidental. A nomenclatura e classificação das espécies foram mantidas desde então, apesar de inúmeros sinônimos terem sido propostos. [54, 55]

A cultura foi descoberta por viajantes para a África no século 15, mas as primeiras plantações na Indonésia, que levaram à sua ascensão como a principal cultura oleaginosa do mundo, não ocorreram até o final do século 19. Plantações em larga escala, na África e no Sudeste Asiático, foram estabelecidas no início do século 20 à medida que o interesse na cultura se desenvolveu. A cultura é altamente lucrativa e é cultivada tanto em plantações em grande escala quanto por pequenos proprietários. Os cachos dos frutos maduros são colhidos continuamente e enviados para moinhos locais para extração de óleo. Os frutos do dendê fornecem tanto óleo de palma bruto (OPB) quanto óleo de palmiste (OPP), extraídos da polpa do fruto (mesocarpo) e do caroço (endosperma) descrito na Figura 1, respectivamente. O OPB é composto pelos ácido palmítico (43%), oleico (39%), esteárico (5%) e, em pequenas porcentagem, por outros ácidos graxos, sendo uma importante fonte de provitamina A e vitamina E. O OPP é um óleo de alta qualidade contendo os ácidos láurico (até 50%), mirístico (15%) e, em pequenas porcentagem, outros ácidos graxos essenciais. Como o dendezeiro é colhido continuamente, o OPB representa uma commodity relativamente estável em comparação com as culturas oleaginosas anuais. Os principais países produtores de OPB são Indonésia (53% da produção global) e Malásia (38%); os maiores consumidores são a Índia (28% do mercado), Europa (22%) e China (22%). [56]

Figura 1. Partes do fruto do dendezeiro



Fonte: Adaptação da imagem de [32]

As condições climáticas típicas de regiões tropicais úmidas favorecem a adaptação da cultura da palma de óleo. A temperatura, principalmente a média de mínimas, é o fator limitante para cultivo da palma de óleo. Esta espécie não se adapta bem em condições de baixas temperaturas, pois limitam crescimento, reduzem taxa sexual feminina e limitam a produtividade. Temperaturas mínimas abaixo de 18 °C são limitantes para a palma de óleo. Esta cultura demanda regime hídrico adequado e distribuído ao longo do ano, para atender a evapotranspiração (cerca de 150 mm/mês) e proporcionar boa produtividade. [32]

Nesse contexto, a Amazônia brasileira apresenta-se como a área mais importante para o cultivo de óleo de palma no Brasil, tendo o estado do Pará situação privilegiada, seja pelos resultados dos plantios em produção ou pela ampla disponibilidade de área já antropizada e, portanto, apta ao cultivo da palma. [32]

No ano de 2004, o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), um programa orientado para a diversificação da matriz energética brasileira. Como parte desse programa, em 2010 foi lançado o Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma no Brasil. Este programa teve forte impacto na Amazônia brasileira, pois a principal diretriz incluía a expansão da dendecultura por meio de incentivos fiscais, linhas de créditos para a agricultura familiar e para as empresas produtoras e beneficiadoras de dendê. [57]

O elevado destaque econômico do dendê decorre de sua produção anual contínua, rendimento alto, ampliação das exportações com perspectivas de provimento das necessidades regionais e nacionais, pois, além de ser um produto com grande demanda no mercado internacional, sua cultura é ecologicamente sustentável, exigindo pouca mecanização e reduzida aplicação de defensivos agrícolas. A diversidade do seu aproveitamento proporciona maiores expectativas de consumo, posto que permite cerca de 145 produtos industrializados. [58]

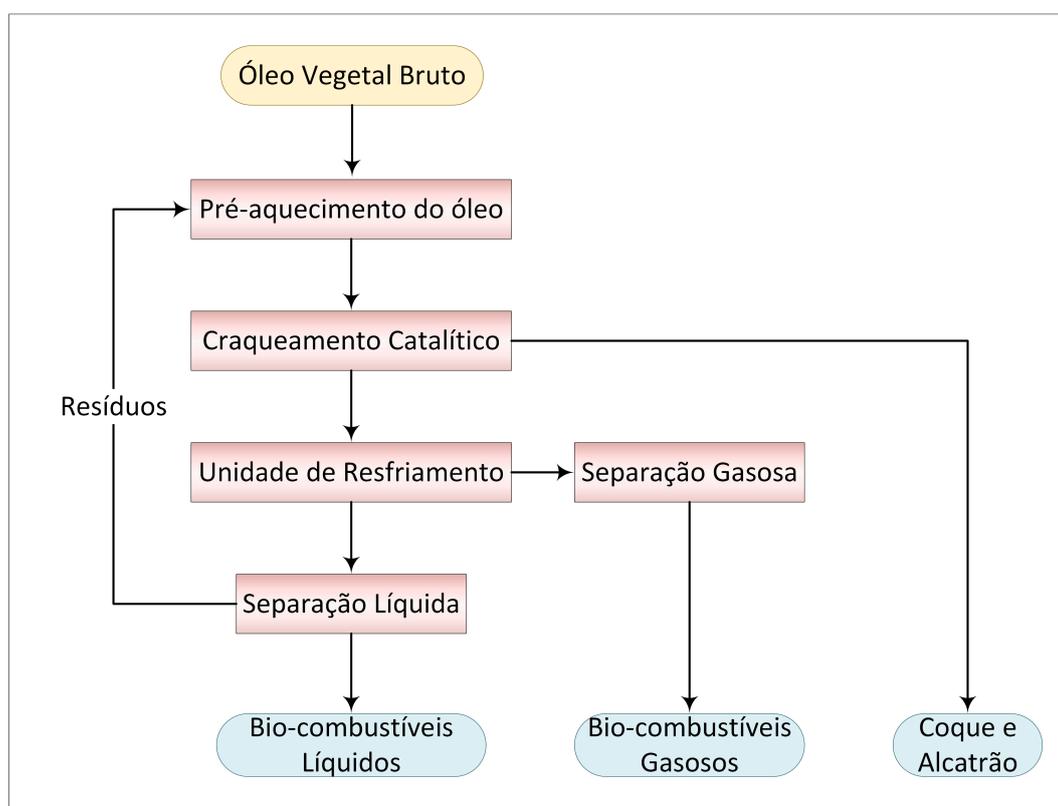
2.3 Craqueamento Termo-catalítico

A produção de biocombustíveis líquidos ou gasosos, além de coques e alcatrões pode ser obtida através do craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais (substâncias que contém triglicerídeos), de acordo com a seletividade do catalisador escolhido no processo. Este processo produzirá biocombustíveis contendo parafinas lineares e cíclicas, cetonas, olefinas, aldeídos e ácidos carboxílicos. [59, 60]

O fluxograma genérico do craqueamento de óleo vegetal para a produção de combustível líquido é mostrado na Figura 2. Antes de colocar o óleo vegetal no reator de craqueamento catalítico, devemos inicialmente pré-aquecer o óleo, somente depois desta

etapa inicial e que o óleo será craqueado termicamente. Posteriormente, este óleo irá para uma unidade de resfriamento onde teremos uma fase líquida e gasosa. A fase gasosa será separada da fase líquida após sua condensação na unidade de separação gasosa, sendo a fase líquida direcionada para uma coluna de destilação, a qual irá fracionar a mistura líquida orgânica nas temperaturas de corte da gasolina, querosene e diesel. O produto de fundo da destilação pode ser novamente craqueado objetivando maximizar o rendimento da produção de biocombustível. [60]

Figura 2. Fluxograma da produção de biocombustíveis a partir do craqueamento catalítico de óleo vegetal.



Fonte: Adaptação de [60]

Destarte que para a produção de bio-gasolina, têm-se estudado largamente o craqueamento termo-catalítico do óleo de palma. [59, 61]

Pesquisas diversas reportam que o craqueamento térmico direto de óleos vegetais, os quais contêm triglicerídeos, tem produzido uma conversão elevada e um rendimento satisfatório de biocombustível contendo fração do diesel, muito embora alguns compostos produzidos sejam indesejáveis, quais sejam, os oxigenados. Conseqüentemente, o processo de desoxigenação provoca mudança nas propriedades físicas e termofísicas deste produto: elevação do poder calorífico, da estabilidade térmica e química, além de decréscimo da corrossividade e viscosidade. [41, 19]

Para ocorrer a formação de hidrocarbonetos é essencial que haja reações com transferência de hidrogênio, sendo que estas reações aumentam com o aumento da acidez do catalisador. Por conseguinte, a acidez do catalisador, além do tamanho de seus poros, afeta a formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Conclusivamente, o uso de um catalisador adequado durante o craqueamento térmico pode melhorar muito a composição do bio-óleo. [41, 62]

No craqueamento catalítico de bio-óleos há a remoção de oxigênio através de reações simultâneas de desidratação-descarboxilação, utilizando-se catalisadores seletivos à pressão atmosférica. A eliminação de oxigênio ocorre na forma de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e ácidos carbólicos de cadeia curta. A matéria-prima oxigenada é convertida em uma fração de hidrocarbonetos mais leve, enquadrando-se particularmente na faixa de ebulição da gasolina e contendo altos teores de aromáticos. [41, 63]

2.3.1 Craqueamento Termo-catalítico de Óleos Vegetais

O processo genérico de craqueamento de triglicerídeos tem duas propensões, quais sejam, craqueamento térmico ou catalítico. Os combustíveis líquidos produzidos nos dois processos têm diferença significativa na composição química decorrente do mecanismo complexo de craqueamento do triglicerídeo (TG). Estas propensões são considerados rotas relevantes para a conversão de matérias-primas, contendo TG, em frações mais leves cuja maioria se encontra no intervalo de ebulição dos combustíveis derivados do petróleo. [41, 64, 65]

As frações dos combustíveis líquidos recuperados da destilação de bio-óleo, produzidos via craqueamento termo-catalítico de óleos e/ou gorduras vegetais, são similares aos combustíveis derivados do petróleo, tendo a vantagem de não conter contaminantes a base de enxofre e/ou metais, e a desvantagem de elevados índices de acidez (responsável pela corrosividade) e de concentração de olefinas (responsável pela instabilidade). Por conseguinte, diversas rotas estão sendo investigadas com a intenção de se reduzir este valor de acidez e concentração de olefinas, então, catalisadores básicos fornecem bons resultados em termos de redução do índice de acidez, como exemplo, temos a aplicação do carbonato de sódio como catalisador. [41, 64]

2.3.2 Craqueamento Termo-catalítico do Óleo de Palma

A literatura dispõe de diversos trabalhos que consolidam a robustez do craqueamento termo-catalítico do óleo de palma, quais sejam:

– Ooi Yean Sang [66] investigou o craqueamento catalítico do óleo de palma a 450 °C e

1,0 atm em um microrreator de leito fixo usando HZSM5 como catalisador, e o PLO composto por hidrocarbonetos (gasolina, querosene e diesel) com rendimento de gasolina de 48% (m/m.).

– Twaiq et. al [67] estudaram o craqueamento catalítico do óleo de palma a 450 °C e 1,0 atm em um microrreator de leito fixo (155 mm × 10 mm ID, VR = 12,17 mL) usando MCM-41 com diferentes razões Si/Al, obtendo conversões entre 80 e 90% (m/m.) com alta seletividade a hidrocarbonetos líquidos. Twaiq et. al [68] investigaram o craqueamento catalítico do óleo de palma a 350-450 °C e 1,0 atm em um microrreator de leito fixo de (155 mm × 10 mm ID, VR = 12,17 mL) usando diferentes zeólitas (HZSM-5, K-HZSM-5, zeólita e USY), obtendo principalmente PLO, gás e água, conversões de até 99% (m/m.) e rendimento de gasolina de 28% (m/m.) a 350 °C.

– Twaiq et. al [69] estudaram o craqueamento catalítico de óleo de palma usando zeólita composta ZSM-5/peneira molecular mesoporosa a 450 °C e 1,0 atm em um microrreator de leito fixo de (155 mm × 10 mm ID, VR = 12,17 mL), obtendo conversões de 80-100% (m/m.) e rendimentos de gasolina entre 38 e 47% (m/m.). Além disso, os catalisadores foram seletivos para a formação de aromáticos em PLO.

– Twaiq et. al [70] investigaram o craqueamento catalítico do óleo de palma usando a 450 °C e 1,0 atm em um microrreator de leito fixo de (155 mm × 10 mm ID, VR = 12,17 mL) usando MCM-41, mostrando que o catalisador foi seletivo para a formação de hidrocarbonetos lineares (C13). Além disso, o rendimento de PLO diminuiu com o aumento da área de superfície específica do catalisador, e a seletividade da gasolina aumentou enquanto a do diesel diminuiu com a conversão do óleo de palma.

– Siswanto et. al [71] investigaram a produção de gasolina por craqueamento catalítico de óleo de palma a 450 °C e 1,0 atm em um microrreator de leito fixo com MCM-41 e relações óleo/catalisador entre 30 e 50, obtendo rendimentos de PLO de até 60,73% (m/m.) e um rendimento máximo de gasolina de 43,63% (m/m.). O rendimento de PLO diminuiu com o aumento da relação óleo/catalisador. Os estudos de craqueamento termocatalítico de palma em escala de microrreator utilizaram pequenas quantidades de alimentação, produzindo combustíveis líquidos apenas para análise GC-MS, não sendo possível coletar quantidades suficientes de PLO necessárias para realizar a caracterização físico-química completa. [72]

– Mota et. al [73] investigaram a produção de combustíveis líquidos por craqueamento termo-catalítico de óleo de palma seguido de destilação fracionada na faixa de temperatura do diesel leve. O experimento foi realizado a 450 °C, pressão atmosférica e 20% de Na₂CO₃ como catalisador em escala piloto. Os resultados mostraram um rendimento de PLO de 65,86% (m/m.) com um valor ácido de 1,02 mg KOH/g, 30,24% (m/m.) de gases não condensáveis, 2,5% (m/m.) de água e 1,4% (m/m.) de coque. O rendimento

do diesel leve obtido por destilação média de 24,9% (m/m.) com um índice de acidez de 1,68 mg KOH/g, sendo composto por 91,38% de hidrocarbonetos (31,27% de parafinas normais, 54,44% de olefinas e 5,67% de naftênicos) e 8,62% de compostos oxigenados.

2.3.3 Catalisadores Básicos (Na_2CO_3)

Catalisadores são usados pela humanidade há mais de 2000 anos. Os primeiros usos observados de catalisadores foram na fabricação de vinho, queijo e pão. Em 1894, Ostwald afirmou que os catalisadores eram substâncias que aceleravam a velocidade das reações químicas sem serem consumidos durante a reação. Os catalisadores em geral aceleram uma reação pela diminuição da sua energia de ativação ou mudança do seu mecanismo molecular. O desenvolvimento e uso de catalisadores é parte importante da busca constante por novas formas de aumentar o rendimento do produto e a seletividade em reações químicas. [74, 75]

Catalisadores químicos comerciais são imensamente importantes, com efeito, um terço do material do produto nacional bruto dos Estados Unidos envolve um processo catalítico em algum lugar entre matéria-prima e produto final. Destacando-se largamente seu uso no refino de petróleo e na produção química. [75]

Catálise é a ocorrência, estudo, uso de catalisadores e processos catalíticos. Sendo que um catalisador altera apenas a velocidade de uma reação; não afeta o equilíbrio. Normalmente, quando falamos de um catalisador, queremos dizer um que acelera uma reação, embora estritamente falando, um catalisador pode acelerar ou retardar a formação de uma determinada espécie de produto. [74, 75]

O carbonato de sódio também tem sido utilizado como catalisador no craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais. [59, 76]

2.3.4 Análise Físico-química do Produto Líquido Orgânico

Em geral, o produto líquido orgânico obtido via craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais, é caracterizado físico-quimicamente em termos de acidez por AOCS Cd 3d-63, valor de saponificação por AOCS Cd 3-25, densidade pelo método picnômetro ASTM D854 a 25 °C, índice de refração ajustando o Refratômetro Abbé com água destilada ($n_D^{20} = 1,333$) de acordo com o Método Oficial AOCS Cc 7-25, e viscosidade cinemática de acordo com os métodos EN/ISO 3104, ASTM 446 e ASTM D 2515 usando um viscosímetro Cannon-Fenske (Schot Geräte, Modelo: 520 23), com um tubo capilar N.º 200, conforme relatado na literatura, bem como pelos métodos oficiais ASTM e ABNT/NBR em termos de valores de ponto de fulgor pelo método ASTM D93 usando o Pensky-Martens Closed Cup (TANAKA, Modelo APM-7/FC-7), corrosão

de tiras de cobre de acordo com o método ABNT/NBR 14359 usando o equipamento analítico (PETROTEST DP, Modelo: E 25-0600), viscosidade cinemática de acordo com os métodos EN/ISO 3104, ASTM 446 e ASTM D 2515 usando um tubo capilar N.º 100, e curva de destilação de acordo com o método oficial ABNT/NBR 9619 utilizando o aparelho de destilação automática (TANAKA, Modelo: AD6). [73]

2.4 Modelagem e Simulação

2.4.1 Definição de Modelagem, Simulação e Processo

A *modelagem* é a criação da representação de um sistema através de equações, sendo exata se representar todas as propriedades do sistema e aproximada, caso represente as propriedades disponíveis ou as mais relevantes. Por sua vez, a *simulação* consiste na técnica de estudar e analisar o comportamento do sistema, imitando-o em um aplicativo de computador. Uma simulação funciona em um modelo matemático que descreve o sistema. Se as relações que compõem o modelo forem simples o suficiente, pode ser possível usar métodos matemáticos para obter informações exatas sobre questões de interesse; isso é chamado de solução analítica. No entanto, a maioria dos sistemas do mundo real são muito complexos para permitir que modelos realistas sejam avaliados analiticamente e esses modelos devem ser estudados por meio de simulação, onde um computador é usado para avaliar um modelo numericamente e os dados são reunidos para estimar as características reais desejadas do modelo. Em uma simulação, uma ou mais variáveis do modelo matemático podem ser modificadas para que as alterações resultantes em outras variáveis sejam observadas. As simulações permitem assim que os usuários prevejam o comportamento do sistema real. [28, 29]

Um processo é uma sequência lógica de tarefas executadas para atingir um objetivo específico. Um processo define “*o que*” deve ser feito, sem especificar “*como*” cada tarefa deve ser executada. A estrutura de um processo fornece vários níveis de agregação para permitir que a análise e a definição sejam feitas em vários níveis de detalhe para apoiar as diferentes necessidades de tomada de decisão. Uma fase de processo consiste em tarefas e uma tarefa consiste em várias etapas. Outras decomposições e níveis de agregação são possíveis. [77]

2.4.2 Modelagem e Simulação de Processos

A simulação de processos é uma ferramenta para o desenvolvimento, projeto e otimização de processos nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica, de produção de energia, processamento de gás, ambiental, cosmética e alimentícia. Ele fornece uma representação das operações básicas particulares do processo usando

modelos matemáticos para as diferentes operações unitárias, garantindo que os balanços de massa e energia sejam mantidos. Hoje em dia, os modelos de simulação são de extraordinária importância para desenvolvimentos científicos e técnicos e até para decisões econômicas e políticas, por exemplo, temos o caso da modelação climática. [78]

De acordo com Franco [79] uma nova tendência introduzida na indústria química é a dos processos muito mais integrado e, por conseguinte, mais complexos. Esta integração de massa e energia, inerentes aos mesmos, impulsionaram a necessidade de uma compreensão mais detalhada destes processos. Assim, para que haja uma validação da integridade do projeto e sua operabilidade prática, há a necessidade de se realizar a simulação em toda a planta utilizando modelos matemáticos rigorosos que descrevem a dinâmica de cada processo.

2.4.3 Simuladores da Engenharia de Processos

O desenvolvimento da simulação de processos começou na década de 1960, quando hardware e software apropriados se tornaram disponíveis e puderam conectar o notável conhecimento sobre propriedades termofísicas, equilíbrio de fase, equilíbrio de reação, cinética de reação e operações unitárias particulares. Existindo uma quantidade diversa tanto de simuladores comerciais (Aspen Plus, Chem-CAD, HYSYS, PRO/II, ProSim e SYSTEM7) quanto de simuladores internos de grandes empresas, por exemplo, VTPlan da empresa farmacêutica alemã Bayer AG ou CHEMASIM da empresa química alemã BASF, sem contar o grande número de ferramentas internas que cobrem as tarefas de cálculo específicas de pequenas empresas que trabalham na engenharia de processos. No entanto, o que todos os simuladores têm em comum é que eles são tão bons quanto os modelos e os parâmetros de modelo correspondentes disponíveis. A maioria dos simuladores de processo fornece um banco de dados padrão para o usuário, mas finalmente o próprio usuário é responsável pelos parâmetros utilizados. Neste contexto, é muito útil que, desde a década de 1970, bancos de dados para dados de componentes puros e misturas tenham sido compilados. Hoje mesmo os formatos de dados estão bem estabelecidos para que possam ser facilmente interpretados por programas de computador. Essas atividades pertencem aos principais fundamentos da simulação de processos modernos. Além disso, essas coletas sistemáticas de dados possibilitaram o desenvolvimento de métodos de previsão como ASOG, UNIFAC, UNIFAC modificado e VTPR, o que possibilitou aos engenheiros de processo ajustar parâmetros razoáveis mesmo para sistemas onde não há dados disponíveis. [78]

Um dos simuladores de engenharia química mais estendidos é o software comercial Aspen Plus® da empresa AspenTech® fundada em 1981 e cuja origem remonta ao projeto ASPEN desenvolvido pelo MIT e o Departamento de Energia dos Estados Unidos em

1976. É comumente usado tanto na simulação de processos reais quanto no projeto de novos processos de base. O sucesso deste simulador foi baseado em seu extenso banco de dados disponível com diversos compostos e modelos termodinâmicos que foram desenvolvidos ao longo de décadas de existência. Com este banco de dados, é possível simular uma grande quantidade de tipos de composto e mistura na maioria das condições de operação. [80, 81]

2.5 Fundamentos de Tecnologia de Fluido Supercrítico

2.5.1 Definição de Fluido Supercrítico

Uma substância aquecida acima da temperatura crítica T_C e comprimida acima da densidade crítica ρ_C é conhecida como fluido supercrítico. Fluidos supercríticos podem variar entre o estado de alta densidade e o de baixa densidade sem a transição de fase. Como um fluido supercrítico pode mudar de densidade facilmente, uma mudança de temperatura ou pressão manipula as propriedades termodinâmicas e de transporte dos fluidos supercríticos. Assim, é capaz de exibir propriedades de gás e líquidos. [82]

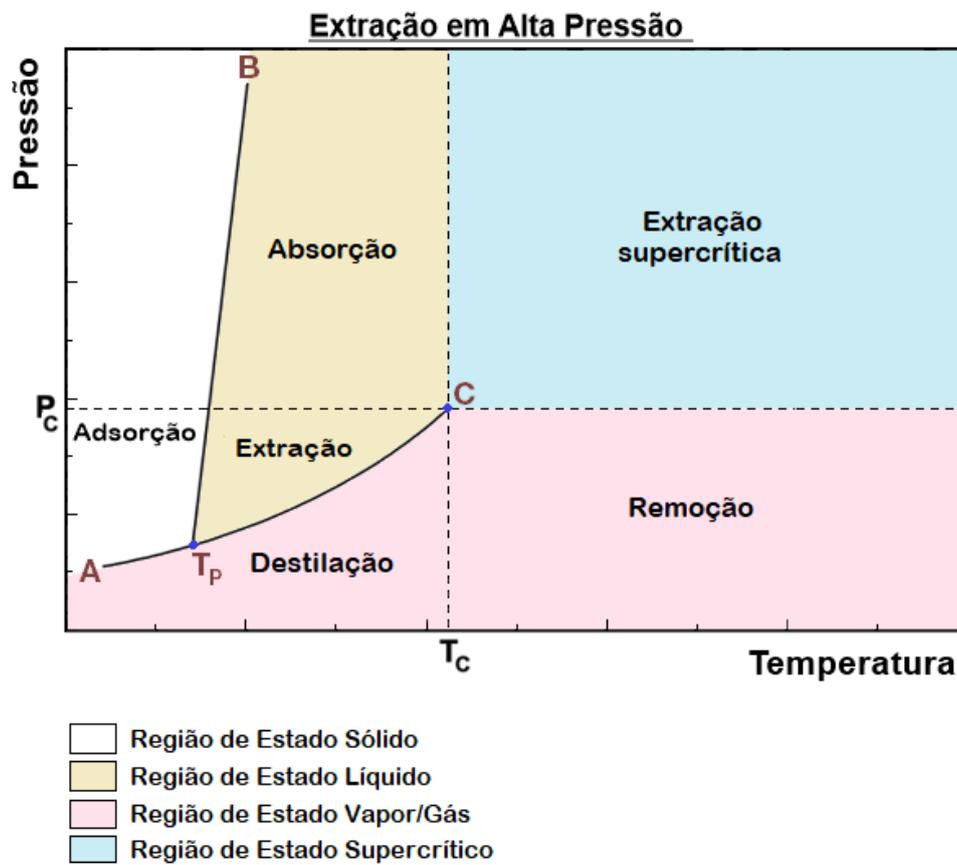
2.5.2 Diagrama P-T do CO₂ Supercrítico

O comportamento do estado ou fase de um componente puro é ilustrado na Figura 2.1. Neste diagrama, cada linha representa um limite de fase. As três regiões de fase diferentes são separadas pelas linhas A-T_P (sólido-vapor, ou curva de sublimação), B-T_P (sólido-líquido, ou curva de ponto de fusão) e T_P-C (líquido-vapor, ou curva de ponto de ebulição). Em condições específicas de pressão e temperatura ao longo de qualquer fronteira de fase, duas fases coexistem em equilíbrio termodinâmico (por exemplo, sólido-líquido, líquido-vapor ou sólido-vapor). O limite da fase líquido-vapor termina no ponto crítico C. No ponto crítico C, todas as propriedades físicas das fases coexistentes tornam-se iguais. Além do ponto crítico, o estado de agregação da matéria é conhecido como fase fluida supercrítica ou fase supercrítica.

A transição do limite da fase líquido-vapor para a fase fluida (fase supercrítica) é suave, assim todos os modelos e teorias aplicadas aos processos de separação líquido-vapor e líquido-líquido (por exemplo, destilação, retificação, stripping, absorção, extração por solvente) termodinâmica química, propriedades físico-químicas, hidrodinâmica, transferência de calor e transferência de massa também devem ser aplicáveis à extração de fluido supercrítico. [82]

O diagrama descrevendo as fases do dióxido de carbono puro, com seus dados numéricos de pressão e temperatura, é mostrado pela Figura 4.

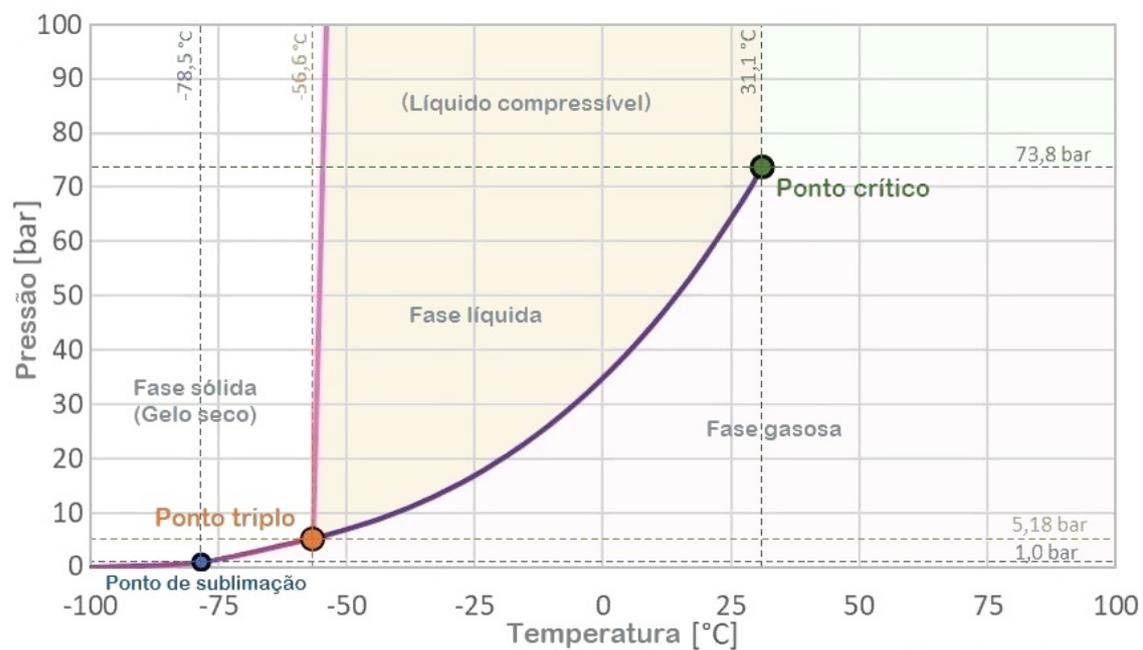
Figura 3. Diagrama P-T de uma substância pura e estados termodinâmicos de agentes de separação usados no processo de separação tradicional



Fonte: Adaptado de [82]

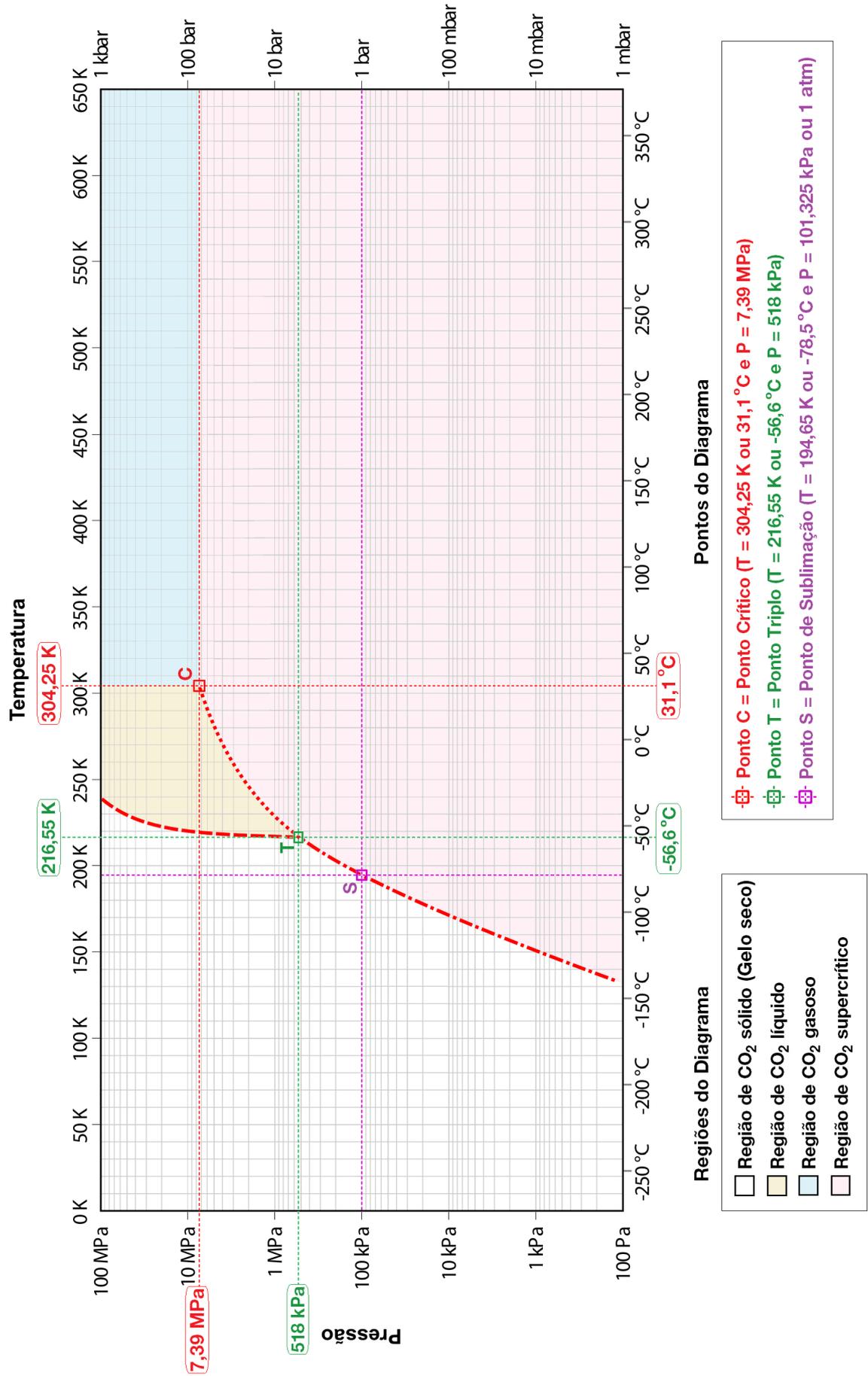
Para se identificar a fase através de diversas observações numéricas, com alta precisão, utilizou-se o diagrama *monolog* de pressão e temperatura para se identificar o estado ou fase do dióxido de carbono puro. Este diagrama contém valores bastante amplos e precisos e é apresentado na Figura 5.

Figura 4. Diagrama de fase do CO₂ puro



Fonte: Adaptado de [33]

Figura 5. Diagrama de fases para a substância pura CO_2 .



Fonte: Adaptado de [83]

2.5.2.1 Propriedades Físicas e Termofísicas do Fluido Supercrítico

Fluidos supercríticos exibem densidade semelhante a líquido, viscosidade semelhante a gás e difusividades intermediárias às de gás e líquidos. É essa combinação de poder de solvente semelhante a líquido e propriedades de transporte semelhantes a gás que é explorada na extração com fluido supercrítico (EFS). Uma comparação entre as propriedades de transporte de gases, líquidos e fluidos supercríticos é ilustrada na Tabela 4, onde: FS=Fluido Supercrítico; P=Pressão; T=temperatura; ρ =Densidade; ν =Viscosidade; D_{ij} =Coeficiente de Difusão. Uma descrição completa das vantagens e

Tabela 3. Vantagens e desvantagens do dióxido de carbono supercrítico como solvente

	P (MPa)	T (K)	ρ (kg/m ³)	ν (g/cm.s)	D_{ij} (cm ² /s)
Gás	0,1	298	0,6 até 2	$(1 \text{ até } 3) \times 10^{-4}$	0,1 até 0,4
FS	P_C	ρ_C	200 até 500	$(1 \text{ até } 3) \times 10^{-4}$	$0,7 \times 10^{-3}$
Líquidos	0,1	298	600 até 1600	$(0,2 \text{ até } 3) \times 10^{-2}$	$(0,2 \text{ até } 2) \times 10^{-5}$

Fonte: Adaptado de [84]

desvantagens do uso de dióxido de carbono supercrítico como solvente é apresentada na Tabela 4. A única desvantagem do dióxido de carbono é a sua incapacidade para a dissolução de substâncias polares. No entanto, este problema pode ser superado adicionando um modificador ou um co-solvente. Modificadores e co-solventes são usados para aumentar a polaridade do solvente. Os modificadores são substâncias no estado líquido (por exemplo, álcoois), enquanto os co-solventes são substâncias no estado gasoso (por exemplo, propano, etano e outros). No entanto, o uso de co-solventes nas indústrias farmacêutica e alimentícia deve ser evitado devido a restrições ambientais e de saúde.

2.5.2.1.1 Densidade do CO₂ Supercrítico

Especialmente de interesse na extração/fracionamento de fluido supercrítico é a solubilidade. Em geral, a solubilidade de espécies químicas em fluidos supercríticos não polares (por exemplo, dióxido de carbono) diminui com o aumento do peso molecular, polaridade ou número de grupos funcionais polares. Para espécies químicas de séries homólogas (por exemplo, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, alcanos, alcenos, etc.), a influência da estrutura molecular e polaridade pode, em alguns casos, predominar sobre o peso molecular na solubilidade das espécies químicas no fluido supercrítico. A densidade é um fator decisivo no poder solvente de um fluido supercrítico. Quanto mais denso o fluido, mais poderoso ele será como solvente. A Figura 6 ilustra a densidade do dióxido de carbono em função da temperatura e da pressão. Na vizinhança do ponto crítico, uma ligeira mudança de temperatura ou pressão produz uma variação drástica na

Tabela 4. Propriedades de transporte de gases, líquidos e EFS

Vantagens	Desvantagens
subproduto em processos químicos	não é adequado para separar substâncias polares
abundante	
barato	
não inflamável	
não tóxico	
inodoro	
estéril	
incolor	
não corrosivo	
alta pureza 99,99%	
alta seletividade	
densidade controla o poder de solvência	
baixa temperatura e pressão crítica	
ideal para a separação de substâncias apolares	

Fonte: Adaptado de [84]

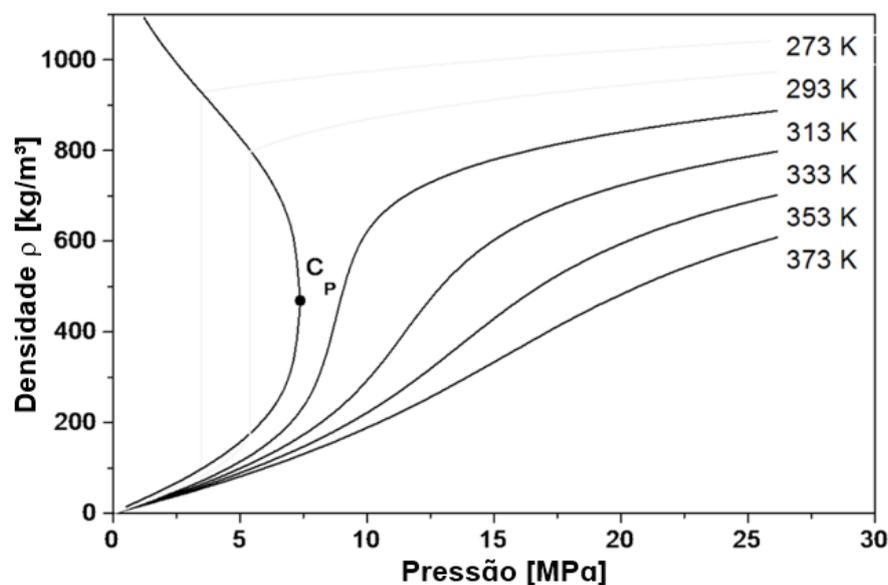
densidade e, portanto, na solubilidade das espécies químicas no fluido supercrítico. Com base no comportamento anômalo do fluido nas proximidades do ponto crítico, é possível, portanto, separar as espécies químicas dissolvidas no fluido supercrítico reduzindo a pressão ou aumentando a temperatura, à medida que as substâncias dissolvidas no fluido supercrítico precipitam. [82]

A densidade de misturas líquidas saturadas com fluidos supercríticos muda com a pressão do sistema. Com o aumento da densidade do fluido supercrítico, a quantidade de soluto dissolvido na fase gasosa e de fluido supercrítico dissolvido na fase líquida aumenta, ocorrendo assim uma mudança na densidade das fases coexistentes. As densidades dos fluidos supercríticos são da mesma ordem de grandeza que as das misturas líquidas. Para líquidos puros ou misturas, a densidade em altas pressões pode ser correlacionada usando a equação 2.1 a seguir. Esta equação 2.1 é baseada em observações experimentais.

$$\rho = \rho_0 + C_1 P \quad (2.1)$$

onde C_1 é uma constante, ρ_0 é a densidade do líquido em condições ambientais e P é a pressão do sistema. [82]

Figura 6. Comportamento da densidade do dióxido de carbono em função da temperatura e pressão.



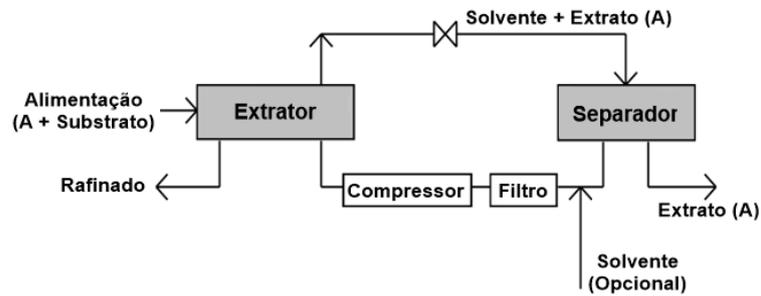
Fonte: Adaptado de [82]

2.5.3 Extração de Fluido Supercrítico

Em geral, os processos de separação baseados em termodinâmica envolvem operações em que duas fases (por exemplo, líquido-vapor, líquido-líquido ou gás-sólido) são colocadas em contato uma com a outra para transferir espécies químicas de uma fase para a outra. Exemplos bem conhecidos são destilação, adsorção, absorção e extração sólido-líquido e líquido-líquido. A extração com fluido supercrítico (EFS) é um novo processo de separação que explora o poder do solvente do tipo líquido e as propriedades de transporte do tipo gás de fluidos supercríticos. Fluidos supercríticos podem dissolver substâncias químicas como um líquido e penetrar em matrizes porosas como um gás. O fluxograma geral de uma unidade de EFS é apresentado na Figura 7. [82]

Neste processo de separação o fluido supercrítico é colocado continuamente em contato com uma matriz sólida fixa, ou uma mistura líquida no extrator. As espécies químicas dissolvidas na fase supercrítica precipitam no separador por meio de um aumento de temperatura, ou uma maior redução de pressão, e então o solvente é regenerado e reciclado através do sistema. No caso de extração de uma matriz sólida (processo de separação descontínua), o componente mais seletivo (A) na fase supercrítica é extraído da matriz sólida até que o substrato se esgote e precipite no separador. Na extração de gás em vários estágios (processo de separação contínua), o fluido supercrítico e a mistura líquida fluem em modo contracorrente. O componente mais solúvel no fluido supercrítico é extraído da mistura de alimentação e enriquecido no produto de topo

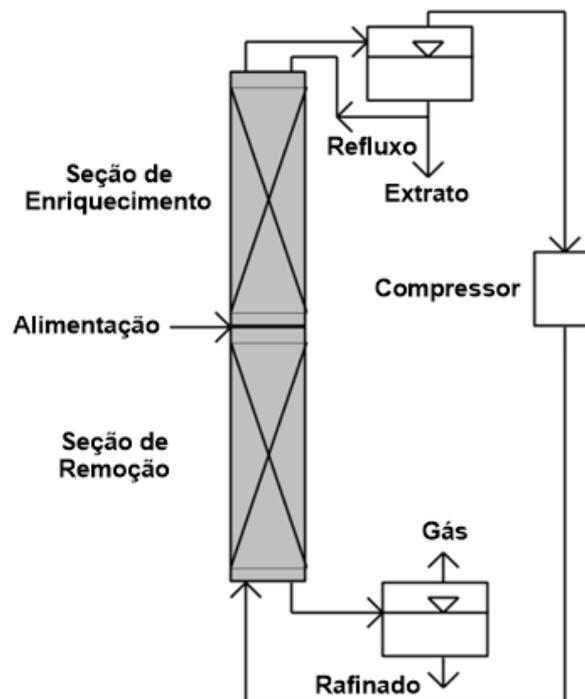
Figura 7. Fluxograma de uma extração de fluido supercrítico.



Fonte: Adaptado da literatura [82]

(extrato), enquanto o componente menos solúvel é enriquecido no produto de fundo (refinado). Após a regeneração do solvente, o gás é comprimido e reciclado novamente para a coluna de extração conforme ilustrado na Figura 8. [82]

Figura 8. Fluxograma simplificado de uma coluna de multiestágio em contracorrente.



Fonte: Adaptado da literatura [82]

2.5.3.1 Extração de Gás em Multiestágios

A extração de gás em vários estágios, como a extração líquido-líquido (extração por solvente), emprega um agente de separação de massa. Na extração de gás o solvente

está no estado supercrítico. As misturas líquidas são separadas em contactores, onde o fluido supercrítico e a mistura líquida escoam em contracorrente. [82]

Em geral, colunas equipadas com recheios estruturados são utilizadas para melhorar o processo de transferência de massa e, conseqüentemente, a eficiência da separação. O fluxograma de uma coluna de multiestágios em contracorrente com refluxo externo é mostrado na Figura 8. [82]

Neste modo de extração os estágios são acoplados em cascatas (contínuas ou discretas). A matéria-prima é introduzida continuamente no extrator e as correntes de produto, uma enriquecida e a outra esgotada nos componentes alvo desejados, são retiradas continuamente em um processo de estado estacionário. O extrato resultante é enriquecido no componente mais solúvel ou leve, e a fase líquida, ou refinado, é empobrecida no componente leve e enriquecida no componente menos solúvel ou pesado. [82]

Na extração de multiestágios em contracorrente, cada estágio no extrator é acoplado por dois fluxos de contracorrente, um fluxo ascendente de solvente em direção à extremidade da corrente do produto leve (produto superior) e um fluxo descendente da mistura líquida esgotada em direção à extremidade da corrente do produto pesado (produto inferior). Desta forma, uma mistura líquida binária pode, em princípio, ser separada em seus componentes puros. Se estiverem presentes mais de dois componentes, apenas um pode ser separado como componente puro, enquanto os restantes são obtidos como uma mistura que pode ser separada de forma semelhante. As composições do extrato e do refinado na extração de gás em multiestágios dependem da composição da alimentação e localização ao longo do extrator, fator de separação, razão solvente-alimentação, altura do extrator e razão de refluxo se o extrator operar com refluxo. A recirculação de parte do extrato para o topo da coluna é necessária para melhorar a separação do componente mais solúvel. [82]

A extração de gás em colunas de multiestágios em contracorrente promete encontrar aplicação particular na separação de misturas líquidas que são ineficazes ou difíceis de separar por destilação, por causa de seus pontos de ebulição próximos, não volatilidade, sensibilidade ao calor ou por extração líquido-líquido, devido à toxicidade ou inflamabilidade do solvente e ao teor de solventes residuais nos produtos finais. Os ramos da indústria de processos químicos que melhor atendem a esses requisitos são a indústria alimentícia, farmacêutica e química fina. Políticas severas de regulamentação alimentar e ambiental podem melhorar a aplicação industrial da extração de gás em multiestágios no futuro. [82]

2.5.4 Fracionamento e Purificação de Misturas Líquidas utilizando CO₂ Supercrítico como Solvente

A tecnologia de fluido supercrítico é um processo alternativo às tecnologias convencionais de extração/separação, sendo aplicada na obtenção de compostos de alto valor agregado de produtos naturais, com grande potencial de aplicação nas áreas alimentícia, farmacêutica e cosmética. O fracionamento de fluido supercrítico em contracorrente em vários estágios (FFS), usando CO₂ como solvente é uma das tecnologias mais aplicadas para concentrar ou separar compostos de valor. O CO₂ é o solvente mais aplicado, é atóxico e não inflamável, está disponível a baixo custo e pureza e possui propriedades críticas baixas, principalmente sua baixa temperatura crítica de 304 K o torna para a extração/fracionamento de compostos termolábeis.

A extração de gás em multiestágios em colunas contracorrente utilizando-se fluidos supercrítico é semelhante em conceito aos processos de separação líquido-vapor ou líquido-gás, sendo um processo de separação alternativo comparado aos processos tradicionais. O processamento em contracorrente com fluidos supercríticos amplia as possibilidades de processos de separação como destilação, absorção/separação e extração líquido-vapor, visto que a temperatura do processo é determinada pela temperatura crítica do solvente. A maioria das pesquisas foram sobre a recuperação de compostos valiosos de subprodutos de refino industrial de óleos vegetais, desacidificação de óleo vegetal bruto e outras misturas líquidas de gorduras e óleos compostos relacionados.

A desacidificação de óleos vegetais utilizando FFS multiestágios contracorrente em coluna empacotada, com CO₂ como solvente, tem sido o processo mais investigado, considerando suas vantagens relacionadas ao refino industrial, tal como menor perda de óleo neutro em relação ao refino industrial, não havendo a necessidade de outra etapa para separação do solvente, quando comparada à extração líquido-líquido.

O conhecimento dos dados de equilíbrio de fase experimental é a informação mais importante para projetar as aplicações do processo de separação/fracionamento supercrítico usando as condições operacionais ótimas. Mas o equilíbrio de fase multicomponente da matéria-prima natural com CO₂ é escasso na maioria dos casos. Desta forma, a modelagem do equilíbrio de fase de alta pressão aplicando equações de estado é a melhor opção, visto que a mistura multicomponente complexa pode ser descrita como a soma dos parâmetros de interação binários entre os compostos da mistura.

O insight para aplicar o simulador comercial para descrever o fracionamento supercrítico em colunas de contracorrente de múltiplos estágios foi descrito pela primeira vez para fracionar uma mistura de ésteres etílicos de ácido graxo multicomponente por Tiegs et al. [85] e Riha e Brunner [86]. O processo FFS usando CO₂ como solvente foi

simulado com o Aspen Plus representando a coluna FFS como uma cascata de módulos flash aplicando uma rotina externa para cálculo de coeficientes de distribuição obtidos por uma função previamente determinada para descrever os coeficientes de distribuição experimental. Conforme descrito pelos autores, esta função foi utilizada para melhorar a previsão do coeficiente de distribuição para o sistema com cinco pseudo-componentes de ésteres etílicos de ácidos graxos e CO_2 . O equilíbrio de fase dos ésteres etílicos de ácidos graxos multicomponentes derivados de peixes em CO_2 e o processo FFS em uma coluna de 12 m de altura foram medidos a 333 K e pressões entre 140 a 160 bar por Tiegs et al. [85] e em temperaturas entre 333 e 353 K e pressões entre 65 e 195 bar por Riha e Brunner (2000). Os resultados da simulação foram usados para prever o número de estágios teóricos e os perfis de concentração em uma coluna que fornece uma visão geral do desempenho da separação em contracorrente. Os resultados mostraram que o número de estágios teóricos selecionados no Aspen Plus[®] de forma interativa com as condições experimentais de operação (P, T, S/F) calculou o fluxo de massas da corrente de extrato semelhante ao obtido experimentalmente e por métodos gráficos. Simões e Brunner [87] simularam a desacidificação do PLO por FFS em contracorrente multiestágios utilizando o mesmo procedimento aplicado por Tiegs et al [85] e Riha e Brunner [86]. Para realizar as simulações os autores mediram o equilíbrio de fases multicomponentes do bio-óleo comercial em temperatura entre 313 a 353 K e pressão entre 21 a 303 bar. Os resultados das simulações mostraram que houve um aumento do rendimento de extração com a densidade do dióxido de carbono e conforme foi maior com a temperatura para densidade constante. Eles concluíram que à medida que a relação S/F aumenta, o rendimento de extração aumenta, diminuindo o teor de ácidos graxos livres na corrente de refinado.

O objetivo deste trabalho foi aplicar o simulador Aspen Hysys[®] 8.6 (Aspen One[®], 2015) para descrever o processo de desacidificação de óleos vegetais por fracionamento com fluido supercrítico (FFS) utilizando dióxido de carbono como solvente. As simulações FFS foram realizadas selecionando a coluna de operação da unidade de absorção/separação em modo contracorrente de múltiplos estágios. A equação de estado de Redlich-Kwong Aspen (RK-Aspen) foi usada como o pacote de fluido termodinâmico, aplicando duas abordagens para correlacionar dados de equilíbrio de fase experimental da literatura: sistemas binários de (PLO do óleo de palma)-i/ CO_2 é uma mistura multicomponente representada por hidrocarbonetos e oxigenados em CO_2 . Os parâmetros de interação binária independente da temperatura RK-Aspen foram obtidos usando o pacote computacional Aspen Properties do Aspen Plus[®] 8.6 (Aspen One[®], 2015). O efeito da pressão, temperatura, relação solvente para alimentação (S/F) e a concentração de ácido graxo livre (ácido oleico) no óleo de alimentação sobre o desempenho do processo de desacidificação foram avaliados com base nos seguintes

parâmetros: rendimento, recuperação do ácido oleico no fluxo de extrato e a recuperação da mistura do PLO no fluxo do refinado. As simulações de estado estacionário FFS foram comparadas com as medidas experimentais em colunas de stripping publicadas na literatura.

2.5.4.1 Modelagem e Simulação do Fracionamento de Misturas Multicomponente em Colunas de Absorção Multiestágios

Simulação e projeto de colunas de absorção é, em geral, baseado no modelo de estágio de equilíbrio. [88] A Figura 9 mostra o esquema de um típico estágio em uma coluna de separação de múltiplos componentes multifásicos. O processo é em estado estacionário sem reação química envolvida. As fases são completamente separadas entre si e estão em equilíbrio termodinâmico ao sair do estágio. A fase gás e a fase líquida podem ser retiradas em cada estágio. O número de estágios aumenta de cima para baixo na coluna. O primeiro estágio é uma combinação de condensador e decantador, e o último estágio é um refeedor. Se o condensador não existir, como no caso de colunas de absorção, a primeira etapa seria o primeiro estágio na coluna. Da mesma forma, para colunas de absorção, onde o refeedor não existe, N passa a ser o último estágio da coluna. Se em qualquer estágio, não houver remoção ou alimentação de gás e/ou líquido, então, a corrente material será igual a zero. As equações que governam os processos de separação controlados pelo equilíbrio termodinâmico em colunas de destilação/absorção multiestágios em modo contracorrente aplicadas em um estágio de equilíbrio são, equações de balanço de massa por componente, equação do balanço de energia, soma das frações molares, soma de frações das fases coexistentes e equações de equilíbrio. [89, 90]

O método *inside-out* foi apresentado pela primeira vez por Boston e Sullivan [91] como metodologia para resolução de problemas de destilação multicomponente. O método *inside-out* e suas adaptações pode ser aplicada na resolução de qualquer tipo de separação líquido-vapor, ou líquido-gás, multicomponente em multiestágio incluindo destilação, absorção, e stripping. [90] O método é muito robusto e permite uma gama de especificações, ao mesmo tempo em que, é considerado insensível às estimativas iniciais, sendo excepcionalmente estável. Para entender melhor a metodologia do método *inside-out*, um modelo matemático de separador líquido-vapor de estágio único, em estado estacionário, foi apresentado abaixo.

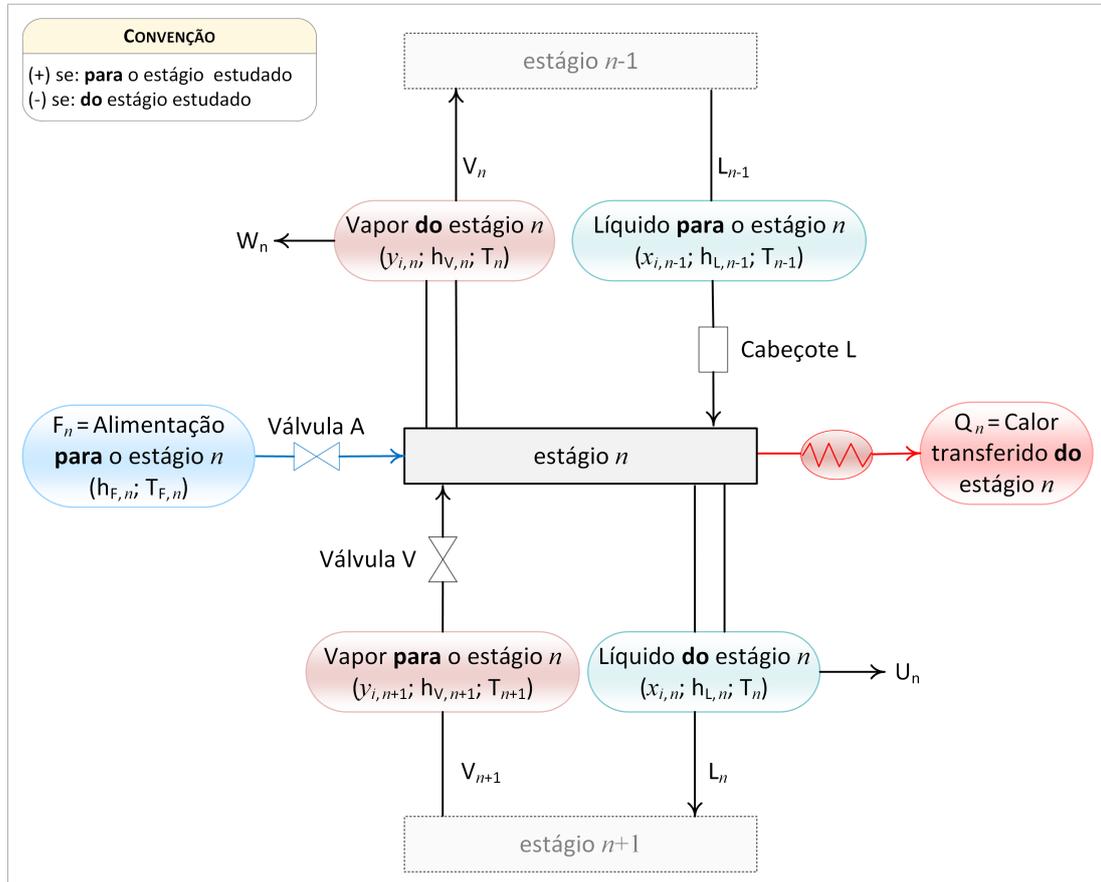
O Modelo Matemático apresenta uma cascata de N estágios de contracorrente com as seguintes suposições:

- 1) Todos os estágios são estágios de equilíbrio.
- 2) Mudanças de energia cinética e potencial no sistema são desprezíveis.

3) Não há arrasto de líquido ou presença de bolhas de vapor no líquido.

O diagrama de estágio único com N estágios na cascata é ilustrado na Figura 9.

Figura 9. Fase de equilíbrio em estágio único.



Fonte: Adaptado de [90]

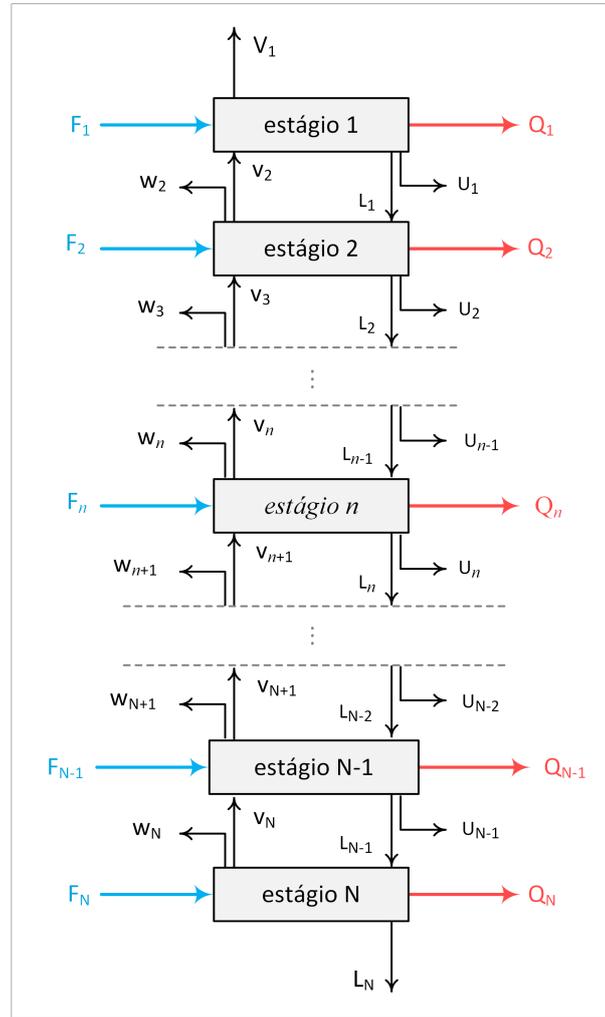
Equações MESH:

O modelo foi desenvolvido escrevendo os balanços de matéria e energia, relações de soma e de equilíbrio para cada estágio. Essas equações são acopladas e conhecidas como *equações MESH*. As equações MESH para o método *inside-out*, utiliza os fatores de volatilidade e stripping associada a entalpia para modelar/simular o separador líquido-vapor em estado estacionário contínuo. O diagrama de uma cascata de N estágios é ilustrado na Figura 10, para um separador de estado estacionário contínuo.

As seguintes variáveis são definidas para serem usadas nas equações MESH:

- Volatilidade Relativa do componente \underline{i} no estágio \underline{n} : $\alpha_{i,n} = \frac{K_{i,n}}{K_{b,n}}$.
- Fator de Remoção do componente base \underline{b} no estágio \underline{n} : $S_{b,n} = \frac{K_{b,n} \times V_n}{L_n}$.

Figura 10. Cascata com N estágios e em equilíbrio.



Fonte: Adaptado de [90]

– Fator de fluxo lateral de retirada líquida: $R_{L_n} = 1 + \frac{U_n}{L_n}$.

– Fator de fluxo lateral de retirada de vapor: $R_{v_n} = 1 + \frac{W_n}{V_n}$.

As equações MESH utilizadas no método *inside-out* são:

Equações M: Balanço de matéria para cada componente em cada estágio.

$$-f_{i,n} = \ell_{i,n-1} - (R_{L_n} + \alpha_{i,n} \times S_{b,n} \times R_{v_n}) \times \ell_{i,n} + (\alpha_{i,n+1} \times S_{b,n+1}) \times \ell_{i,n+1}$$

Equações E: Relações de equilíbrio de fase em cada estágio.

$$v_{i,n} = \alpha_{i,n} \times S_{b,n} \times \ell_{i,n}$$

Equações S: Somatório dos fluxos dos componentes na fase líquida e vapor.

$$V_n = \sum_{i=1}^c v_{i,n}$$

$$L_n = \sum_{i=1}^c l_{i,n}$$

Equações H: Balanço de energia/entalpia em cada estágio.

$$H_n = h_{L_n} \times R_{L_n} \times L_n + h_{V_n} \times R_{v_n} \times V_n - h_{v_{n+1}} \times V_{n+1} - h_{F_n} \times F_n - Q_n = 0$$

onde:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{i,n} = \text{Razão de distribuição líquido - vapor do componente } \underline{i} \text{ no estágio } \underline{n}. \\ K_{b,n} = \text{Razão de distribuição líquido - vapor do componente base } \underline{b} \text{ no estágio } \underline{n}. \\ V_n = \text{Taxa de fluxo de vapor no estágio } \underline{n}. \\ L_n = \text{Taxa de fluxo de líquido no estágio } \underline{n}. \\ U_n = \text{Vazão da corrente lateral do líquido no estágio } \underline{n}. \\ W_n = \text{Temperatura no estágio } \underline{n}. \\ T_n = \text{Taxa de fluxo da corrente lateral de vapor no estágio } \underline{n}. \\ h_L = \text{Entalpia do líquido.} \\ h_V = \text{Entalpia do para vapor.} \\ h_F = \text{Entalpia da alimentação.} \\ N = \text{Número total de estágios de equilíbrio.} \\ C = \text{Número total de componentes.} \\ Q_n = \text{Taxa de transferência de calor no estágio } \underline{n}. \\ f_{i,n} = \text{Taxa de fluxo de alimentação do componente } \underline{i} \text{ no estágio } \underline{n}. \\ l_{i,n} = \text{Vazão do componente líquido } \underline{i} \text{ no estágio } \underline{n}. \\ v_{i,n} = \text{Vazão do componente devapor } \underline{i} \text{ no estágio } \underline{n}. \\ R_{L_n} = \text{Fator de fluxo lateral de retirada de líquido.} \\ R_{v_n} = \text{Fator de fluxo lateral de retirada de vapor.} \\ S_{i,n} = \text{Fator de remoção para o componente } \underline{i} \text{ no estágio } \underline{n}. \\ S_{b,n} = \text{Fator de remoção de base } \underline{b} \text{ no estágio } \underline{n}. \end{array} \right.$$

As equações MESH são resolvidas numericamente no Aspen HYSYS utilizando-se o método *inside-out*, ao mesmo tempo em que, as relações de equilíbrio líquido-gás são descritas pela equação de estado RK-Aspen.

2.6 Estado da Arte do fracionamento e/ou purificação de misturas líquidas utilizando CO₂-SC em colunas multiestágios em contracorrente

A extração de gás multiestágio em colunas de contracorrente tem sido considerada uma técnica de separação alternativa para a extração e fracionamento de misturas líquidas com aplicações potenciais na indústria alimentícia. As aplicações incluem a remoção de terpenos de óleos cítricos, separação de ésteres etílicos de ácidos graxos de óleo de manteiga, óleo de peixe e misturas modelo, isolamento de oligômeros de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, isolamento de compostos antioxidantes de suco de laranja, desacidificação de óleos de oliva e farelo de arroz, fracionamento de ácidos graxos de destilados de ácidos graxos de palma, purificação de substâncias lipossolúveis (tocoferóis, esteróis, carotenos e esqualeno) de óleo de palma, azeite, destilados desodorizantes de soja, destilados desodorizantes de azeite e extrato hexânico de folhas de oliveira, fracionamento de bebidas alcoólicas para obtenção de destilados com menor teor alcoólico, separação de etanol de soluções aquosas, separação de constituintes de aroma de soluções aquosas de maçã, aguardente e aroma de mosto de vinho, fracionamento de alcoigliceróis não esterificados de óleo de fígado de tubarão, e fracionamento do modelo mistura esqualeno/oleato de metila. [92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103]

Apesar da ampla gama de aplicação da extração de gás multiestágio em colunas empacotadas em contracorrente, principalmente na indústria alimentícia, conforme relatado nas revisões de Brunner e Bejarano et. al. [92, 104], apenas uma quantidade reduzida de trabalhos são dedicados à simulação de extração de gás em vários estágios, alguns utilizando códigos computacionais que são frutos de criação própria e outros, simuladores comerciais voltados para os processos químicos, por exemplo o Aspen HYSYS®. Com efeito, alguns serão descritos cronologicamente a seguir:

– Moricet [105], em um estudo pioneiro de simulação computacional no início da década de 1980, desenvolveu um código de computador próprio em Fortran para simular a separação de monoglicerídeos de uma mistura modelo de ácido oleico-glicerídeos, bem como o separação de ácidos graxos do óleo de palma em colunas de contracorrente usando dióxido de carbono como solvente.

– Simões e Brunner [87], aplicaram os dados de equilíbrio de fase em alta pressão do sistema óleo de palma-CO₂ para simular uma coluna empacotada em contracorrente para a desacidificação do óleo de palma, usando um modelo próprio de programa de equilíbrio por etapas, e as simulações comparadas com os dados experimentais de transferência de massa.

- Mendes et. al. [106], estudaram a concentração de tocoferóis do destilado desodorizante de óleo de soja, representado como uma mistura sintética de tocoferol–esqualeno–ácidos carboxílicos, simulando a separação de tocoferol de uma mistura sintética de tocoferol–esqualeno–ácidos carboxílicos usando $\text{CO}_2\text{-SC}$ como solvente dentro de um fluxograma composto por um extrator de estágio único e um separador flash usando o simulador comercial Aspen Plus. A EdE-PR foi utilizada como pacote de fluido termodinâmico com regra de mistura LCVM para correlacionar os dados de equilíbrio do sistema desodorizador de óleo de soja destilado– CO_2 .
- Benvenuti et. al. [107], usaram dados experimentais para um extrator semicontínuo de estágio único para remover os terpenos do óleo essencial de limão usando $\text{CO}_2\text{-SC}$ como solvente para modelar o processo assumindo o equilíbrio entre a fase gasosa coexistente na saída do aparelho de estágio único e a fase líquida dentro dele, sendo o equilíbrio descrito pela EdE-PR, usando um código computacional acadêmico de criação própria. A modelagem termodinâmica do sistema estendeu-se ao estudo da simulação de estado estacionário de uma coluna multiestágio com solvente de reciclagem do solvente, representada por um fluxograma composto por uma série de separadores flash utilizando a EdE-PR com regras de mistura quadrática como pacote de fluido termodinâmico.
- Moraes et. al. [108], simularam a recuperação de provitamina A a partir de óleo de palma esterificado utilizando uma mistura de $\text{CO}_2\text{-SC}$ –etanol como solvente com o simulador comercial Aspen HYSYS[®], adaptando as unidades de processo às condições operacionais típicas de EFS. Como o óleo de palma esterificado é uma mistura complexa, foi necessário inserir os compostos como hipotéticos para prever/estimar as propriedades físicas e termo-físicas usando a contribuição do grupo UNIFAC. A otimização realizada para cada unidade de processo com base nas condições de estado (P, T) para obter uma recuperação máxima de carotenos. Os carotenos concentrados com altos rendimentos usando 02 ciclos de EFS, e os ésteres etílicos como subprodutos.
- Vásquez et. al. [99], aplicaram o EdE-CG para simular o processo de separação e para o projeto de condições experimentais. O modelo termodinâmico utilizado para obter condições de processo ótimas para melhorar a recuperação de esqualeno, incluindo refluxo de extratos e recirculação de $\text{CO}_2\text{-SC}$ em uma coluna de extração contínua em contracorrente.
- Fernandes et. al. [109], desenvolveram um modelo dinâmico do processo EFS aplicado ao fracionamento de uma mistura binária esqualeno–oleato de metila por $\text{CO}_2\text{-SC}$. O fluxograma, organizado modularmente em um conjunto de submodelos, inclui uma coluna empacotada em contracorrente, um separador, um trocador de calor e a composição de CO_2 , mostrando boa concordância entre os resultados experimentais e previstos. O modelo prevê corretamente os perfis de composição dos fluxos de saída de todos os

estudos de caso.

– Fernandes et. al. [110], desenvolveram um modelo dinâmico não isotérmico para simular o fracionamento de uma mistura binária esqualeno–oleato de metila com CO₂-SC em uma coluna de contracorrente com empacotamento estruturado. O modelo resolve os balanços de quantidade de movimento e energia dentro da coluna empacotada. As fases líquido-gasosas coexistentes assumem estar em equilíbrio térmico local, mostrando boa concordância entre a temperatura medida e prevista e os perfis de composição das fases gasosa e líquida junto com a coluna. O modelo também foi aplicado para determinar as condições ideais de extração que maximizam a recuperação do esqualeno.

– Fornari et. al. [111], aplicaram o EdE-CG para simular a desacidificação do azeite e a recuperação de compostos lipídicos menores em uma coluna empacotada em contracorrente usando CO₂-SC. O modelo EdE-CG foi utilizado para representar o equilíbrio de fases do sistema multicomponente óleo–CO₂, bem como para simular e otimizar o processo de EFS.

– Vásquez et. al. [97], aplicaram o EdE-CG para simular a desacidificação do azeite de oliva em uma coluna de contracorrente usando CO₂-SC. O azeite de oliva representado por uma mistura modelo binária ácido oleico–trioleína, apresentando uma concordância satisfatória entre os rendimentos experimentais e computados, bem como o teor de ácidos carboxílicos nos refinados.

– Da Silva [22], simulou o fracionamento de misturas líquidas, incluindo a desacidificação do azeite e enriquecimento de substâncias lipossolúveis de *desodorizantes destilados* de soja, em coluna contracorrente utilizando CO₂-SC com o simulador de processo químico Aspen HYSYS®.

– Fernandes et. al. [112], desenvolveram um modelo dinâmico não isotérmico completo para simular uma planta de EFS. O fluxograma é organizado modularmente em um conjunto de submodelos das principais operações unitárias, incluindo a coluna empacotada em contracorrente operando com refluxo, um compressor, um trocador de calor, um separador e o *make-up* de CO₂. Os módulos interconectados por condições de contorno apropriadas que acoplam as equações de massa, momento e energia. O modelo apresentou boa concordância entre os resultados experimentais e os previstos.

– Pieck et. al. [113], simularam as composições de extrato e refinado e cargas de gás pelo fracionamento de misturas água–etanol em colunas de contracorrente usando CO₂-SC como solvente, em escala laboratorial, piloto e industrial, aplicando modelos termodinâmicos, de transferência de massa e hidrodinâmicos, bem como um modelo de estágio de equilíbrio. O objetivo principal foi contribuir com uma metodologia de dimensionamento para coluna em contracorrente utilizando CO₂-SC como solvente.

– Costa et. al. [9], simularam o fracionamento CO₂-SC do produto orgânico líquido (PLO), obtido por craqueamento catalítico de óleo de palma a 450 °C, 1,0 atm, utilizando 10% (m/m.) de Na₂CO₃ como catalisador. As simulações foram realizadas selecionando a coluna de operação da unidade de absorção/remoção de multiestágios em contracorrente usando CO₂-SC como solvente com auxílio do simulador de processo químico Aspen HYSYS® 8.6 (Aspen One®, 2015) a 333 K e 140 bar, 333 K e 180 bar, e relações solvente-alimentação (S/F) = 12, 15, 17, 25, 30, 38, aplicando fluxogramas com 01 coluna absorvedora e 02 colunas absorvedoras. A melhor condição de desacidificação foi obtida a 333 K, 140 bar, e (S/F) = 17, apresentando um rendimento de fluxo superior de 36,65% com 96,95% (m/m.) de hidrocarbonetos e 3,05% (m/m.) de oxigenados, mostrando uma diminuição no teor de oxigenados na alimentação do PLO de 10% (m/m.), com 2,63% (m/m.) de ácidos carboxílicos, a 3,05% (m/m.) de oxigenados, com 0,52% (m/m.) de ácidos carboxílicos.

3 Metodologia

3.1 Metodologia da Simulação

Os produtos líquidos orgânicos (PLOs) obtidos através do craqueamento termocatalítico do óleo de palma a 450 °C, 1,0 atm, usando 10% (m/m.) de Na₂CO₃ como catalisador, em escala piloto, são uma mistura complexa de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, cicloalcanos e aromáticos) e oxigenados (ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois) [16]. Como os dados de equilíbrio de fase de alta pressão para os pares binários de PLO-compostos-i/CO₂ são escassos, a composição química do PLO foi determinada por GC-MS, a qual identificou aproximadamente 90% (área.) de hidrocarbonetos e 10% (área.) de oxigenados, descobrindo-se que a acidez é devido principalmente à presença de ácidos carboxílicos, razão pela qual o PLO foi descrito pelos principais compostos de hidrocarbonetos (*decano*, *undecano*, *tetradecano*, *pentadecano*, *hexadecano* e *octadecano*) e oxigenados (*ácido palmítico*, *ácido oleico*) [9, 114]. As simulações foram realizadas selecionando a operação unitária absorção multiestágio em modo contracorrente, pois a dissolução/solubilização de gases (CO₂) em líquidos (PLO) é uma função das condições de estado (P, T), onde uma fração da fase líquida coexistente se dissolve na fase gasosa, tal como com um comportamento de equilíbrio gás (CO₂)-líquido (PLO). Na coluna de absorção multiestágio em modo contracorrente, a fração coletada na corrente de topo é o extrato, ou seja, uma fase rica em CO₂-SC, contendo os compostos mais solúveis, neste caso, os hidrocarbonetos (*decano*, *undecano*, *tetradecano*, *pentadecano*, *hexadecano* e *octadecano*), enquanto a fração coletada na corrente de fundo é o refinado, ou seja, uma fase rica em PLO ou CO₂, contendo os compostos menos solúveis, neste caso, os oxigenados (*ácido palmítico*, *ácido oleico*).

O diagrama P-xCO₂,yCO₂ para os dados de equilíbrio de fase de alta pressão para os pares binários dos compostos PLO-i+CO₂ (*decano*+CO₂, *undecano*+CO₂, *tetradecano*+CO₂, *pentadecano*+CO₂, *hexadecano*+CO₂, *ácido palmítico*+CO₂ e *ácido oleico*+CO₂) descritos na literatura [61-68], mostra que o envelope de fase de todos os pares binários de hidrocarbonetos-i+CO₂ (*decano*+CO₂, *undecano*+CO₂, *tetradecano*+CO₂, *pentadecano*+CO₂, *hexadecano*+CO₂) fecha entre 12,654 e 16,354 MPa e o envelope de fase dos pares binários de hidrocarbonetos-i+CO₂ limita a separação de hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos (oxigenados), conforme mostrado na Figura 11. Neste contexto, a simulação deve ser realizada entre 12,654 e 16,354 MPa. De fato, as condições de estado (P, T) a serem escolhidas devem levar em conta não apenas a solubilidade do PLO no CO₂-SC, propriedade físico-química associada à relação solvente-alimentação (S/F), mas

também a fração de ácidos carboxílicos no PLO dissolvido em CO₂-SC (seletividade). Quanto maior a solubilidade do PLO no CO₂-SC, menor a razão solvente-alimentação (S/F) e menor a seletividade. Por outro lado, quanto menor a solubilidade do PLO no CO₂-SC, maior a razão solvente-alimentação (S/F) e, conseqüentemente, maior a seletividade. Portanto, um compromisso deve ser encontrado entre a solubilidade do PLO no CO₂-SC e a seletividade dos compostos do PLO no CO₂-SC, ou seja, entre a razão solvente-alimentação (S/F) e a fração de ácidos carboxílicos no PLO dissolvido em CO₂-SC, pois a desacidificação visa obter extratos, isto significa, PLO contendo baixíssimas concentrações de ácidos carboxílicos e refinados com altas concentrações de ácidos carboxílicos. Com base na análise dos dados do equilíbrio de fase de alta pressão para os pares binários PLO-compostos-*i*+CO₂, as condições de estado escolhidas foram $P = 14,0 \text{ MPa}$ e $333 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$.

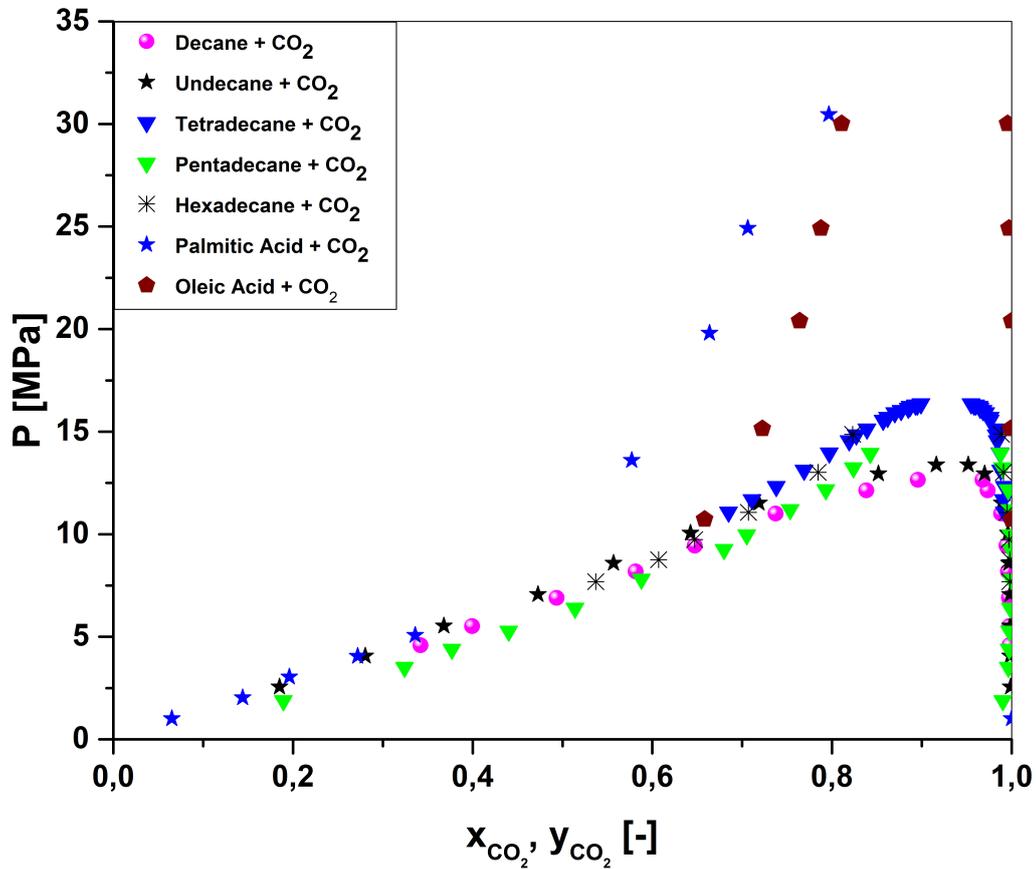
O processo de desacidificação do PLO, usando CO₂-SC como solvente, foi simulado usando Aspen HYSYS[®] 8.6 (Aspen One[®], 2015). As simulações foram realizadas selecionando a operação unitária de absorção/remoção de multiestágios em contracorrente devido às suas semelhanças e/ou fundamentos termodinâmicos teóricos relativos à solubilidade do gás em líquidos, pois o equilíbrio de fases se comporta como uma fase coexistente gás-líquido, conforme descrito em outro lugar [9, 114]. O Aspen HYSYS[®] 8.6 calcula a operação unitária em coluna de absorção multiestágios em contracorrente aplicando o algoritmo *inside-out* para resolver, simultaneamente, os balanços de massa e energia, estágio à estágio, acoplados a um modelo termodinâmico rigoroso. A EdE RK-Aspen com os parâmetros de interação binária ajustados foi selecionado como o pacote de fluido para calcular as propriedades da mistura multicomponente PLO/CO₂-SC [9, 114].

Produtos líquidos orgânicos obtidos através do craqueamento termo-catalítico do óleo de palma a 450 °C, 1,0 atmosfera, com 10% (m/m.) de Na₂CO₃ como catalisador, contendo 89,24% (área.) de hidrocarbonetos e 10% (área.) de oxigenados foram usados como fluxo de alimentação [9, 16]. As condições de operação na simulação do processo de desacidificação do PLO, utilizando CO₂-SC como solvente, com auxílio do simulador de processo químico Aspen HYSYS[®] 8.6 (Aspen One[®], 2015), estão descritas na Tabela 5.

O desempenho do processo foi avaliado com base nos rendimentos de hidrocarbonetos e oxigenados, bem como na recuperação de hidrocarbonetos, olefinas, oxigenados e ácido carboxílico nas correntes de processo da fração de PLO. O rendimento e a recuperação do fluxo de processo *i* são calculados da seguinte forma:

$$\text{Rendimento}_i[\%] = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{PLO}} \quad (3.1)$$

Figura 11. Equilíbrio de fase de alta pressão para os pares binários PLO-compostos- i + CO_2 : (1.º) *decano* + CO_2 [1], (2.º) *undecano* + CO_2 [2], (3.º) *tetradecano* + CO_2 [3], (4.º) *pentadecano* + CO_2 [4], (5.º) *hexadecano* + CO_2 [5], (6.º) *ácido palmítico* + CO_2 [6, 7] e (7.º) *ácido oleico* + CO_2 [8], descritos no literatura.



Fonte: Adaptado de [33]

$$Recuperado_i[\%] = \frac{\omega_i \times \dot{m}_i}{\omega_{i,PLO} \times \dot{m}_{PLO}} \quad (3.2)$$

onde \dot{m}_i é a vazão mássica da i -ésima corrente de processo; \dot{m}_{PLO} é a vazão mássica da alimentação do PLO; ω_i é a fração mássica dos hidrocarbonetos ou funções químicas oxigenadas da i -ésima corrente do processo e $\omega_{i,PLO}$ é a fração mássica dos hidrocarbonetos ou funções químicas oxigenadas da i -ésima corrente de alimentação do PLO.

3.2 Metodologia dos Procedimentos de Simulação

O simulador de processo químico Aspen HYSYS® utiliza, para todos os processos e procedimentos de separação, cálculos rigorosos para os balanços de massa e

Tabela 5. Condições de operação da simulação do processo de desacidificação do PLO, utilizando CO₂-SC como solvente, com auxílio do simulador de processo químico Aspen HYSYS[®] 8.6 (Aspen One[®], 2015).

Condições de Operação	
Coluna de absorção 1	T = 333 K
Alimentação=100 kg/h	p = 140 bar
Número de estágios=10	(S/F) = 17
Coluna de absorção 2	T = 350 K
Alimentação = Refinado 1	p = 140 bar
Número de estágios=10	(S/F) = 38
Coluna de absorção 3	T = 333 K
Alimentação = Refinado 2	p = 140 bar
Número de estágios=10	(S/F) = 25

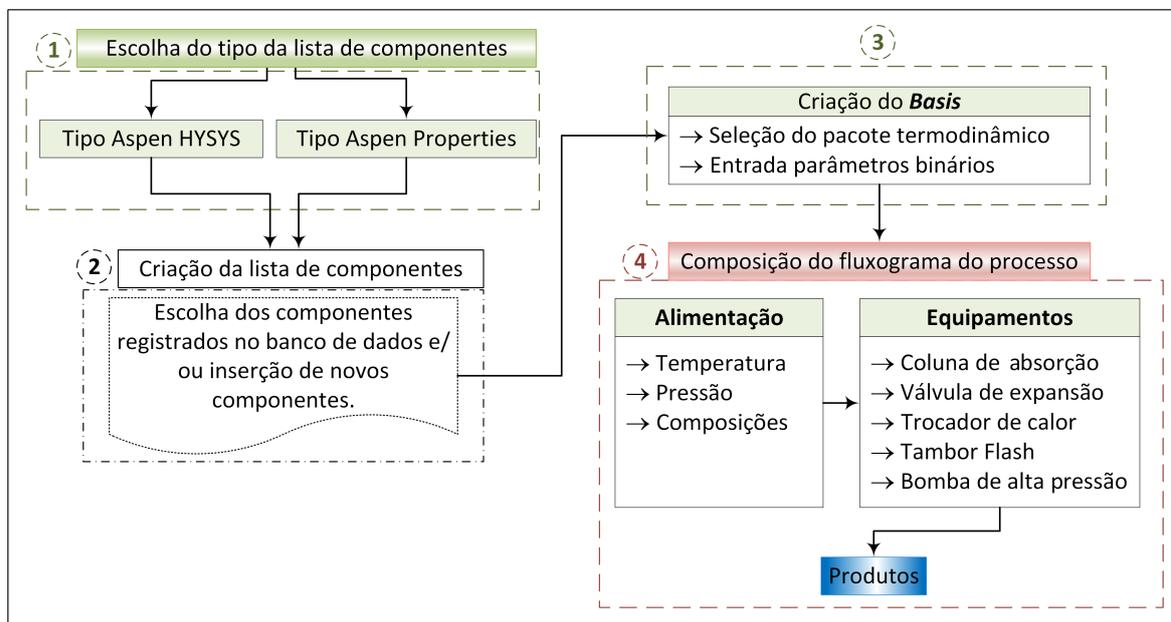
energia, fornecendo uma base sólida para simulações envolvendo operações unitárias, termodinâmica e reatores químicos. O software possui uma enorme flexibilidade e pode simular diferentes processos químicos de acordo com a montagem do usuário [9].

Neste trabalho, o Aspen HYSYS[®] foi utilizado para realizar simulações visando desacidificar o PLO em uma coluna de absorção de multiestágios, em modo contracorrente, utilizando CO₂-SC como solvente. Em geral, as simulações de processo usando o Aspen HYSYS[®] 8.6 consistem nos seguintes passos [9]: (1.º) seleciona-se o tipo de lista que vamos utilizar para cadastrar os componentes que representarão a mistura; (2.º) A criação da lista com estes componentes; (3.º) A formulação da base termodinâmica ou basis; (4.º) A montagem do fluxograma do processo, conforme mostrado na Figura 12.

3.3 Estratégia do Fluxograma do Processo de Simulação

Em trabalho anterior, Costa et al. [114] forneceram a base de dados termodinâmica e a modelagem da EdE para simular a desacidificação do PLO, obtido através do craqueamento termo-catalítico do óleo de palma a 450 °C, 1,0 atm, com 10% (m/m.) de Na₂CO₃ [16], tornando possível a realização da simulação do processo de desacidificação do PLO com uma coluna de absorção de multiestágio em contracorrente, com CO₂-SC como solvente usando o simulador de processo Aspen HYSYS[®]. Costa et al. [9], simularam o fracionamento do PLO, obtido através do craqueamento termo-catalítico do óleo de palma a 450 °C, 1,0 atm, com 10% (m/m.) de Na₂CO₃ como catalisador, em colunas de absorção de multiestágios em contracorrente usando CO₂ como solvente, com Aspen HYSYS[®] como simulador de processo, e propuseram fluxogramas com 01 (uma) coluna

Figura 12. Etapas da simulação do processo da desacidificação/desoxigenação do PLO usando Aspen HYSYS® 8.4, conforme descrito em outro lugar [9]: 1-Seleção do tipo da lista de componentes; 2- Criação da lista de componentes; 3- Criação do basis; 4-Composição do fluxograma do processo.



Fonte: Adaptado de [33]

de absorção (fluxo I) e 02 (duas) colunas de absorção (fluxo II), onde a corrente de fundo da primeira coluna de absorção foi utilizada como alimentação na segunda coluna de absorção utilizando $\text{CO}_2\text{-SC}$ como solvente, descrito em detalhes na literatura [9]. Este trabalho aborda um novo fluxograma, composto por 03 (três) colunas de absorção, visando melhorar a desacidificação dos produtos líquidos orgânicos.

O algoritmo, mostrado nos subfluxos I e II ilustrados nas Figuras 13 e 14, respectivamente, descreve em detalhes os procedimentos necessários para realizar a simulação da desacidificação/desoxigenação do PLO, com o PLO obtido através do craqueamento termo-catalítico do óleo de palma em $450\text{ }^\circ\text{C}$, $1,0\text{ atm}$, com 10% (m/m.) de Na_2CO_3 como catalisador, em colunas de absorção de multiestágios em contracorrente e usando $\text{CO}_2\text{-SC}$ como solvente. Inicialmente, o PLO entra no topo da coluna de absorção-01 e o $\text{CO}_2\text{-SC}$ no fundo, em modo contracorrente. Após o equilíbrio ser alcançado em uma condição de estado particular (T_0 , P_0), 02 (duas) fases coexistem: uma fase gasosa densa, rica em $\text{CO}_2\text{-SC}$ e contendo os compostos altamente solúveis/dissolvidos (hidrocarbonetos) do PLO, e uma fase líquida, pobre em PLO, contendo grandes quantidades de CO_2 dissolvido. A fase gasosa densa sai pelo topo da coluna de absorção-01, enquanto a fase líquida sai pelo fundo da coluna de absorção-01. Para remover o CO_2 na corrente de topo, é necessário não apenas realizar uma transição de estado

de CO₂-SC para CO₂-G, mas também garantir que os compostos leves do PLO não sejam mais dissolvidos em CO₂-G. Neste contexto, é necessário alterar as condições de estado adicionando uma válvula de expansão seguida de um trocador de calor para remover ou adicionar energia térmica, *se necessário*, aproximando a temperatura das condições ambientais, bem como um tambor flash para separar CO₂ subcrítico gasoso ou CO₂ gasoso do PLO. Se as condições de estado do PLO que sai do fundo do tambor flash ainda permitem a coexistência de CO₂ dissolvido no PLO, então é necessário adicionar uma válvula de expansão para aproximar a pressão das condições ambientais, seguida por um trocador de calor para adicionar energia, *se necessário*, para aproximar a temperatura das condições ambientais ($T = 298 \text{ K}$), bem como um tambor flash para separar o CO₂ gasoso do PLO. Se todo o CO₂ gasoso é liberado no topo do tambor flash nas condições ambientais ($T \approx 298 \text{ K}$, $p \approx 1,0 \text{ bar}$) e o PLO que sai do fundo deste tambor flash não contém mais CO₂ dissolvido, então a etapa de separação estará concluída.

A corrente líquida que sai no fundo da coluna de absorção-01, pobre em PLO, contendo grandes quantidades de CO₂ dissolvido, enriquecido pelos compostos pouco solúveis/dissolvidos (oxigenados) do PLO, entra no topo da coluna de absorção-02 como alimentação, enquanto CO₂-SC fresco (make-up) entra no fundo da coluna de absorção-02 na mesma condição de estado da corrente líquida (T, P_0). Após atingir o equilíbrio (T, P_0), 02 (duas) fases coexistem: uma fase gasosa densa, rica em CO₂-SC, contendo os compostos altamente solúveis/dissolvidos (hidrocarbonetos) do PLO, e uma fase líquida, pobre em PLO, contendo grandes quantidades de CO₂ dissolvido. Posteriormente, a fase gasosa densa sai do topo da coluna de absorção-02, enquanto a fase líquida sai do fundo da coluna de absorção-02. Para remover o CO₂ na corrente de topo, é necessário não apenas realizar uma transição de estado de CO₂-SC para CO₂-G, mas também garantir que os compostos leves do PLO não sejam mais dissolvidos em CO₂-G. A adição de uma válvula de expansão permite alterar as condições de estado, e caso seja necessário, um trocador de calor pode ser usado para remover ou adicionar energia térmica, aproximando assim a temperatura das condições ambientais. Em seguida, um tambor flash é adicionado para separar o CO₂ gasoso subcrítico, ou CO₂ gasoso, do PLO. Se o PLO que sai do fundo do tambor flash ainda contiver CO₂ dissolvido, então é adicionada uma válvula de expansão para aproximar a pressão das condições ambientais, seguida de um trocador de calor, *se necessário*, para fornecer energia térmica para aproximar a temperatura das condições ambientais ($T = 298 \text{ K}$), bem como um tambor flash para separar o CO₂ gasoso do PLO. Se no topo do tambor flash é liberado CO₂ gasoso nas condições ambientais ($T \approx 298 \text{ K}$, $p \approx 1,0 \text{ bar}$) e no fundo, PLO sem conter CO₂ dissolvido, por conseguinte, esta fase de separação está terminada.

A fase líquida que sai do fundo da coluna de absorção-02, pobre em PLO, contém grandes quantidades de CO_2 dissolvido que devem ser removidos e separados do PLO. Para remover o CO_2 na corrente de fundo, é necessário alterar as condições de estado para diminuir a solubilidade do CO_2 no PLO. A adição de uma válvula de expansão permite alterar as condições de estado do CO_2 líquido solúvel/dissolvido para CO_2 gasoso subcrítico ou CO_2 gasoso ($\text{CO}_2\text{-L} \rightarrow \text{CO}_2\text{-G-SubC}/\text{CO}_2\text{-G}$). Em seguida, um tambor flash é adicionado para separar o CO_2 gasoso subcrítico e/ou CO_2 gasoso do PLO. Se o PLO que sai do fundo do tambor flash ainda contiver CO_2 dissolvido, então é adicionada uma válvula de expansão para aproximar a pressão das condições ambientais, seguida de um trocador de calor para fornecer energia térmica, se necessário, para aproximar a temperatura de condições ambientais ($T = 298 \text{ K}$), bem como um tambor flash para separar o CO_2 gasoso do PLO. Se todo o CO_2 gasoso for liberado no topo do tambor flash pelas condições ambientais ($T \approx 298 \text{ K}$, $p \approx 1,0 \text{ bar}$), mas quantidades consideráveis de PLO ainda deixarão o fundo do tambor flash, mesmo que ele não contenha mais substâncias dissolvidas CO_2 , outra coluna de absorção deve ser adicionado ao fluxograma. A fim de trazer o PLO para as condições de estado (T_0 , P_0) na coluna de absorção-03, uma bomba de alta pressão é adicionada após a corrente de fundo do tambor flash, seguida por um trocador de calor para fornecer energia térmica. O PLO entra no topo da coluna de absorção-03 como alimentação, enquanto $\text{CO}_2\text{-SC}$ fresco (make-up) entra no fundo da coluna de absorção-03 na mesma condição de estado da corrente líquida (T_0 , P_0). Após atingido o equilíbrio (T_0 , P_0), estão presentes 02 (duas) fases que coexistem, incluindo uma fase gasosa densa, rica em $\text{CO}_2\text{-SC}$, contendo os compostos altamente solúveis/dissolvidos (hidrocarbonetos) do PLO, e uma fase líquida, pobre em PLO, contendo grandes quantidades de CO_2 dissolvido. A fase gasosa densa sai pelo topo da coluna de absorção-03, enquanto a fase líquida sai pelo fundo da coluna de absorção-03. Para remover o CO_2 na corrente superior, é necessário não apenas realizar uma transição de estado de $\text{CO}_2\text{-SC}$ para $\text{CO}_2\text{-G}$, mas também garantir que os compostos leves do PLO não sejam mais dissolvidos em $\text{CO}_2\text{-G}$. A adição de uma válvula de expansão permite alterar as condições de estado, e um trocador de calor pode ser adicionado para remover ou adicionar energia térmica, se necessário, para aproximar a temperatura das condições ambientais. Em seguida, um tambor flash é adicionado para separar o CO_2 gasoso do PLO. Se o PLO que sai do fundo do tambor flash ainda contiver CO_2 dissolvido, então é adicionada uma válvula de expansão para aproximar a pressão das condições ambientais, seguida de um trocador de calor para fornecer energia térmica, se necessário, para aproximar a temperatura das condições ambientais ($T = 298 \text{ K}$), bem como um tambor flash para separar o CO_2 gasoso do PLO. Se todo o CO_2 gasoso é liberado no topo do tambor flash pelas condições ambientais ($T \approx 298 \text{ K}$, $p \approx 1,0 \text{ bar}$) e o PLO que sai do fundo do tambor flash não contém mais CO_2 dissolvido,

então a etapa de separação será concluída.

A fase líquida que sai do fundo da coluna de absorção-03, pobre em PLO, contém grandes quantidades de CO₂ dissolvido que deve ser removido e separado do PLO. Para remover o CO₂ na corrente de fundo, é necessário alterar as condições de estado para diminuir a solubilidade do CO₂ no PLO. A adição de uma válvula de expansão permite alterar as condições de estado do CO₂ solúvel/dissolvido, de CO₂ líquido para CO₂ gasoso (CO₂-L → CO₂-G). Em seguida, um tambor flash é adicionado para separar o CO₂ gasoso do PLO. Se o PLO que sai do fundo do tambor flash ainda contiver CO₂ dissolvido, então uma válvula de expansão é adicionada para trazer a intensidade da pressão para, aproximadamente, 1,0 bar, seguida por um trocador de calor para fornecer energia térmica, se necessário, para trazer a magnitude da temperatura para, aproximadamente, 298 K, bem como um tambor flash para separar o CO₂ gasoso do PLO. Se todo o CO₂ gasoso é liberado no topo do tambor flash nas condições ambientais (T ≈ 298 K, p ≈ 1,0 bar) e o PLO que sai do fundo do tambor flash não contém mais CO₂ dissolvido, então esta fase de separação estará finalizada.

3.4 Equações de Estado (EdEs)

Uma abordagem da evolução dos modelos termodinâmicos semi-empíricos para modelagem do ELV sob alta pressão, notadamente de sistemas binários assimétricos que estão próximos do ponto crítico da mistura. De acordo com Deiters [115], o número de modelos publicados a partir de 1999, ultrapassa 2000. Portanto, existem modelos com os mais diversos fundamentos teóricos bem como as mais variadas complexidades matemáticas. A EdE utilizada neste trabalho foi uma evolução a partir da EdE virial como mostrado sucintamente a seguir.

3.4.1 A EdE Virial

Esta equação calcula o fator de compressibilidade através de uma série de potência infinita, em volume molar inverso, utilizando a série de MacLaurin próxima do limite do gás ideal de densidade nula, onde o fator de compressibilidade é unitário: [116, 117]

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (3.3)$$

Esta equação descreve o comportamento volumétrico do fluido real como um desvio do gás ideal. Podemos também aplicar esta série em termos de pressão em torno do limite de pressão zero, qual seja:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'.P + C'.P^2 + D'.P^3 + \dots \quad (3.4)$$

Os parâmetros nas equações 3.3 e 3.4, representam a ordem das interações moleculares e são ditos coeficientes viriais. O coeficiente B ou B' é o “2º coeficiente virial” e representa o desvio da idealidade decorrente de todas as interações de dois corpos e assim por diante. As forças intermoleculares afetam o volume molar, sendo que os coeficientes viriais revelam a natureza dessas forças se aproximando do limite do gás ideal, onde se tornam desprezíveis. Para altas densidades a expansão do virial converge muito vagarosamente, exigindo coeficientes de ordem superior, porém, teoricamente pouco se sabe sobre as interações de três corpos e como essas regiões de pouca convergência estão nos extremos experimentais, a pesquisa tem se concentrado primordialmente na avaliação do 2º coeficiente.[116, 117] Para moléculas esféricas e simétricas, a mecânica estatística moderna provê uma equação que relaciona o 2º coeficiente virial B com a função de energia potencial de par comum, $\Gamma(r)$ [116]:

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty (1 - e^{\frac{\Gamma(r)}{kT}}) r^2 dr \quad (3.5)$$

A solução da integral para função de potencial realista ou potencial de Lennard-Jones normalmente é realizada numericamente ou por técnicas de série. Portanto, a medida empírica de B (volume dos gases) provê uma fonte valiosa para os parâmetros moleculares das substâncias, sendo importante para a investigação de suas forças intermoleculares. Os coeficientes viriais são funções de temperatura tanto para espécies puras, quanto para composições de misturas. Em uma mistura, o 2º coeficiente virial é proporcional ao número de interações binárias, ponderadas pelas composições de substâncias presentes. Posto que três tipos de interações binárias podem ocorrer: Γ_{ii} , Γ_{jj} e Γ_{ij} , cada uma com coeficiente único, B_{ii} , B_{jj} e B_{ij} . Portanto, o coeficiente virial da mistura é o coeficiente ponderado pela composição de cada substância presente e assim, de forma similar, para os coeficientes de ordem superior, permitindo que regras de misturas teoricamente sólidas sejam desenvolvidas para a equação de estado virial. [116] Então, no limite de baixa densidade, temos:

$$B_{mist} = \sum_i^n \sum_j^n y_i y_j B_{ij} \quad (3.6)$$

$$C_{mist} = \sum_i^n \sum_j^n \sum_k^n y_i y_j y_k C_{ijk} \quad (3.7)$$

3.4.2 EdE de van der Waals

Em 1873, Johannes D. van der Waals [118] desenvolveu em sua tese de doutorado a equação de estado para gases reais utilizando como ponto de partida, a equação dos gases ideais e o teorema do virial proposto por Rudolf Clausius em 1870. Substituiu o termo virial pela pressão e introduziu dois parâmetros: a e b , para explicar as forças entre

moléculas e o volume ocupado pelas mesmas, respectivamente, além de estabelecer a teoria dos estados correspondentes de dois parâmetros (temperatura reduzida e pressão reduzida), proporcionando o início de diversos estudos para aperfeiçoar esse princípio. Por conseguinte, obteve a seguinte equação:

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{v^2} \quad (3.8)$$

onde:

$$\begin{cases} a_i = 0,421875 \frac{RT_{c_i}^2}{P_{c_i}} \\ b_i = 0,125000 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \end{cases}$$

3.4.3 EdE de Redlich-Kwong para substâncias puras

Em 1949, Redlich e Kwong [119] verificaram que a EdE-vdW apresentava deficiências em determinadas temperaturas e como seu termo de volume era função apenas de temperatura e pressão no ponto crítico, realizaram uma inclusão de uma dependência da temperatura no termo atrativo enquanto a contribuição do parâmetro de co-volume foi conservado. Esta inclusão foi arbitrária e baseada empiricamente nas equações que a precederam, por conseguinte, obtiveram a seguinte equação:[119, 120]

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i}{T^{1/2}V(V + b_i)} \quad (3.9)$$

onde:

$$\begin{cases} a_i = 0,4278 \frac{R^2 T_{c_i}^{2,5}}{P_{c_i}} \\ b_i = 0,0867 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \end{cases}$$

3.4.4 EdE de Soave-Redlich-Kwong para substâncias puras

Em 1972, Soave [121] modificou a EdE-RK incluindo pioneiramente em seu parâmetro atrativo o conceito de fator acêntrico, criado por Pitzer em 1955 [122], consequentemente o termo atrativo dependia não apenas da temperatura, mas também da esfericidade das moléculas. Por conseguinte, expressou esta relação através de uma *função alfa* para ajustar uma correspondência com a pressão reduzida em $T_r = 0,7$ e correlacionou fatores acêntricos superiores à 0,5. Posto, obteve a seguinte equação:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i(T)}{V(V + b_i)} \quad (3.10)$$

$$\begin{cases} a_i(T) = a_{c_i} \times \alpha(T_{r_i}, m_i) \\ b_i = 0,08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \end{cases}$$

onde:

$$\begin{cases} a_{c_i} = 0,42748 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \\ \alpha(T_{r_i}, m_i) = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_{r_i}})]^2 \\ m_i = 0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2 \\ T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}} \end{cases}$$

*P.S.: Elliot e Lira [123] pontuam que o fator acêntrico (ω) é um parâmetro que ajuda a especificar a curva de pressão de vapor (Equação 3.11), de onde podem ser obtidas correlações para variáveis termodinâmicas. Possuindo valor nulo para moléculas esféricas, por exemplo: argônio, xenônio e metano, e não nulo para moléculas que se desviam do formato esférico, por isto são ditas acêntricas.

$$\omega \equiv -1 - \log_{10} \left(\frac{P^{sat}}{P_c} \right)_{T_r=0,7} \quad (3.11)$$

3.4.5 EdE RK-Aspen para substâncias puras

O guia do usuário que acompanha o simulador comercial Aspen HYSYS® 8.6 (Aspen One®, 2015), identifica que a EdE RK-Aspen é o resultado de uma evolução da EdE-SRK no tangente ao uso de substâncias polares e gases leves sob pressão elevada ou média. Com efeito, utiliza-se a função alfa de Mathias (1983) [124] contendo a dependência do parâmetro polar p_i além de uma otimização na dependência do fator acêntrico, qual seja:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i(T)}{V(V + b_i)} \quad (3.12)$$

$$\begin{cases} a_i(T) = a_{c_i} \times \alpha(T_{r_i}, m_i, p_i) \\ b_i = 0,08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \end{cases}$$

onde:

$$\begin{cases} a_{c_i} = 0,42748 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \\ \alpha(T_{r_i}, m_i, p_i) = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_{r_i}}) - p_i(1 - T_{r_i})(0,7 - T_{r_i})]^2 \\ m_i = 0,48508 + 1,55171\omega_i - 1,15613\omega_i^2 \\ T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}} \end{cases}$$

3.4.6 Abordagem genérica das ECdEs e Adequações para Misturas

Destarte que as equações cúbicas de estado (ECdEs) são equações derivadas da EdE de van der Waals [125], onde as principais vantagens apresentadas por essas equações frente às demais, são: a simplicidade da forma, a boa representação dos dados PVT e a possibilidade de se realizar estimativas precisas de propriedades termodinâmicas.

Portanto, todas as ECdEs modernas são derivadas da seguinte estrutura básica da EdE de van der Waals [118]:

$$P = \underbrace{\left(\frac{RT}{v-b}\right)}_{\substack{\text{Termo} \\ \text{repulsivo}}} + \underbrace{\left(-\frac{a}{v^2}\right)}_{\substack{\text{Termo} \\ \text{atrativo}}} \quad (3.13)$$

Os parâmetros a e b estão relacionados às forças intermoleculares e aos tamanhos das moléculas modeladas como uma esfera rígida, respectivamente. O termo repulsivo, devido a sua simplicidade, é usado sem alteração na maioria das EdEs contemporâneas, porém a dependência do termo atrativo com o volume e temperatura propiciaram a criação de muitos modelos que são bastante usados na indústria petroquímica. Este termo pode ser expresso da seguinte forma geral [116]:

$$T_{\text{atrativo}} = -\frac{a}{f(v)}, \quad (3.14)$$

onde o parâmetro a é modificado através da condição do ponto de inflexão (ponto crítico) da isoterma de uma substância pura, onde a primeira e segunda derivada parcial da pressão em relação ao volume são ambas nulas além de uma função alfa dependente da temperatura e do fator acêntrico, ou seja:

$$a = a_c(T_c, P_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (3.15)$$

A dependência do volume é melhorada através de modificações na forma da $f(V)$, enquanto a da temperatura é melhorada através da *função alfa* adimensional $\alpha(T_r)$.

3.4.6.1 Formas de $f(V)$

Alguns formatos desenvolvidos para $f(V)$ para uso na EdE-vdW seminal são mostrados na Tabela 6. Redlich e Kwong [119] fizeram modificações em $f(V)$ obtendo um valor para compressibilidade crítica (Z_c) da EdE-vdW, de 0,333 até 0,375. Posteriormente, este valor foi melhorado na EdE-PR que obtiveram o valor 0,307, contudo, estes valores estão acima dos valores obtidos para fluidos reais, qual sejam, na faixa de 0,24 até 0,29 para os n -alcanos, podendo atingir valores menores para substâncias polares [116]. Qualquer EdE de dois (2) parâmetros provê uma constante para o valor da compressibilidade crítica (Z_c), além de um comportamento universal de PVT para as mesmas T_c e P_c . Isso não condiz com o comportamento do fluido real pois Z_c diminui com o aumento da massa molecular [133]. Por conseguinte, alguns modelos incluem um 3º, e até um 4º, parâmetro para maximizar a correlação do volume crítico, entretanto, ressalte-se que tal procedimento não é largamente utilizado, provavelmente, por conta do aumento da complexidade nos parâmetros de ajustes e extensão às misturas por conta

Tabela 6. Funções de volume do termo atrativo das ECdEs

Referência	$f(V)$	N.º de parâmetros
Redlich-Kwong (1949) [119]	$\frac{a}{V(V+b)}$	2
Peng-Robinson (1976) [126]	$\frac{a}{V(V+b)+V(V-b)}$	2
Fuller (1976) [127]	$\frac{a}{V(V+cb)}$	3
Schmidt-Wenzel (1980) [128]	$\frac{a}{V^2+abV+wb^2}$	3
Hermans-Knapp (1980) [129]	$\frac{a}{V^2+Vcb-(c-1)b^2}$	3
Patel-Teja (1982) [130]	$\frac{a}{V(V+b)+c(V-b)}$	3
Adachi et al. (1983) [131]	$\frac{a}{(V-b_2)(V+b_3)}$	4
Trebbel-Bishnoi (1987) [132]	$\frac{a}{V^2+V(b+c)-(bc-d)}$	4

de uma pequena melhoria no desempenho do modelo. Destarte que os termos atrativos da tabela 6 têm resultados positivos diversos, os quais dependem das propriedades de saturação e PVT da mistura [116].

3.4.6.2 Formas de $\alpha(T_r, \omega)$

Redlich e Kwong após melhorarem a dependência do volume, adicionaram uma dependência de temperatura ao termo atrativo otimizando os resultados para muitos sistemas gasosos [134]. Soave [121] notou que o fator acêntrico caracteriza uma pressão de saturação específica na temperatura reduzida de 0,7 para cada substância. Então, Soave incluiu $\alpha(T_r)$ na EdE-RK para realizar um ajuste de correspondência da pressão para $T_r = 0,7$, ou seja, $\alpha(T_r)$ seria unitário quando a temperatura fosse crítica, além de correlacionar m para fatores acênticos acima 0,5, conforme mostrado na Tabela 7. Com efeito, houve uma melhora significativa nas pressões de vapor para sistemas apolares ou fracamente polares no intervalo de temperatura relativa acima de 0,6 e abaixo de 0,9. Estas melhoras não ocorreram com sistemas fortemente polares, por conseguinte, parâmetros e termos adicionais são normalmente inclusos na função alfa, como exemplo, temos as modificações de Mathias [124], Mathias-Copeman [135] e Styjek-Vera [136] na função alfa de Soave.

Tabela 7. Funções alfa do termo atrativo das ECdEs

Referência	Função alfa	N.º de parâmetros
Redlich-Kwong (1949) [119]	$\alpha = \frac{1}{\sqrt{T}}$	0
Soave (1972) [121]	$\alpha(T_r) = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2$	1 (m)
Boston-Mathias (1980) [137]	Para $T > T_c : \alpha(T_r) = (\exp(c_i[1 - T_r^d]))^2$ $c = 1 + \frac{m}{2} + 0,3p$ $d = \frac{c-1}{c}$	2 (m, p)
Mathias (1983) [124]	$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_{ri}}) - p(1 - T_{ri})(0,7 - T_{ri})]^2$	2 (m, p)
Mathias-Copeman (1983) [135]	$\alpha(T_r) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3]^2$	3 (c_1, c_2, c_3)
Stryjek-Vera (1986) [136]	$\alpha(T_r) = [1 + k(1 - \sqrt{T_r})]^2$ $k = k_0 + k_1(1 + \sqrt{T_r})(0,7 - T_r)$	2 (k_0, k_1)
Trebbel-Bishnoi (1987) [132]	$\alpha(T_r) = \exp(q_1(1 - T_r))$	1 (q_1)
Melhem et al. (1989) [138]	$\alpha(T_r) = \exp(M_1(1 - T_r)) + M_2(1 - \sqrt{T_r})^2$	2 (M_1, M_2)
Twu et al. (1991) [139]	$\alpha(T_r) = T_r^{N(M-1)} \exp(L(1 - T_r^{NM}))$	3 (L, M, N)
Gasem et al. (2001) [140]	$\alpha(T_r) = \exp(G_1 + G_2 T_r [1 - T_r^{G_3}])$	3 (G_1, G_2, G_3)

3.4.6.3 Regras de mistura

O conceito de fluido único nos permite estender as ECdEs à uma mistura de fluidos. Um fluido único equivale à uma mistura de composição fixa, possuindo parâmetros únicos a_m e b_m (parâmetros da mistura) obtidos através de regras de misturas e regras de combinação de parâmetros. Àquelas combinam a composição da mistura com estas, sendo que estas são combinações dos parâmetros dos fluidos puros $a_{ii} = a_i$ e $a_{jj} = a_j$, e seus cruzamentos a_{ij} ; além de incluir, ou não, o parâmetro de interação binária k_{ij} . O parâmetro relacionado ao tamanho molecular é normalmente obtido usando a seguinte regra de mistura linear:

$$b_m = \sum_i^n x_i b_i \quad (3.16)$$

Cada uma das regras de mistura na Tabela 8 mostrou maior precisão em sistemas de ajuste de diferença de tamanho e polaridade substanciais. Além de não atender ao limite de baixa densidade de dependência de composição quadrática imposto pelo segundo coeficiente virial, termos de ordem superior na composição e múltiplos PIBs podem levar a outras deficiências.

O principal método para estender as ECdEs para misturas é através do uso de regras de mistura de um-fluido. Isso pressupõe que o comportamento do fluido de uma mistura de composição fixa pode ser descrito como uma substância pura equivalente dentro da estrutura do modelo com parâmetros puros apropriados. Os parâmetros para uma mistura são então obtidos variando os valores dos parâmetros puros com a composição, mas ainda aderindo ao limite do componente puro. As regras clássicas de mistura quadrática de van der Waals são as mais populares regras de mistura de um-fluido [118, 141]:

$$a_m = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{a,ij}) \quad (3.17)$$

$$b_m = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - k_{b,ij}) \quad (3.18)$$

As regras clássicas de combinação para os termos de interação, a_{ij} e b_{ij} , são a média geométrica e aritmética no parâmetro energia e tamanho, respectivamente, e são independentes da composição. Os parâmetros de interação binária (PIBs), $k_{a,ij}$ e $k_{b,ij}$, são frequentemente incorporados nas regras de combinação para correlacionar os dados, minimizando uma função objetivo que mensura a diferença entre os valores do modelo e os valores experimentais. Para sistemas altamente não ideais, termos adicionais e dependência de composição foram incorporados nas regras de combinação para o parâmetro de energia das regras de mistura de van der Waals. A Tabela 8 fornece três dessas modificações.

Quando um componente é dividido em subcomponentes idênticos, espera-se que o parâmetro de mistura permaneça invariante a tal transformação, porém este não é o caso das regras de mistura de Panagiotopoulos-Reid [142] ou Schwartzenruber-Renon [143], que é uma deficiência conhecida como “síndrome de Michelsen-Kirtenmacher”. Tal como acontece com $l_{a,ij}$ na regra de mistura de Schwartzenruber-Renon [143], o

Tabela 8. Regras de mistura de van der Waals modificadas

Referência	Regras de mistura
Panagiotopoulos-Reid (1985) [142]	$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{a,ij} + (k_{a,ij} - k_{a,ji}) x_i]$
Schwartzenruber-Renon (1986) [143]	$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{a,ij} - l_{a,ij} (x_i - x_j)]$
Adachi-Sugie (1986) [144]	$a_m = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} - l_{ij} (x_i - x_j)]$
Mathias et al. (1991) [145]	$a_m = a_0 + a_1$ $a_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{a,ij})$ $a_1 = \sum_i x_i (\sum_j x_j \sqrt[3]{\sqrt{a_i a_j} l_{a,ij}})^3$

efeito de um parâmetro que é o produto de três frações molares se tornará menor para o aumento do número de componentes. Isso é conhecido como efeito de diluição. A regra de mistura de Mathias et al. [145] foi deliberadamente desenvolvida para evitar esses problemas.

3.4.6.4 Parâmetros de interação binários

Coutinho et al. [146] descobriram que com o uso de regras de combinação apropriadas, os parâmetros de interação binária podem ser correlacionados de forma confiável para o CO₂/hidrocarbonetos usando um (1) e dois (2) PIBs. Os autores alertam contra a intercorrelação de parâmetros quando dois (2) são regredidos simultaneamente. Eles identificaram ainda uma dependência de temperatura definitiva para $k_{a,ij}$, em que seu valor diminui com a temperatura, atingindo um mínimo em $T_r = 0,55$ para cada membro da série metano/*n*-alcano. Este mínimo move-se gradualmente para $T_r = 0,6$ para o soluto nC30 [147]. Este comportamento estava ligado à teoria das forças não centrais entre moléculas não esféricas [146]. Todas as correlações exigiram apenas T_c , P_c e ω [146]. Stryjek [148] desenvolveu uma correlação dependente da temperatura para $k_{a,ij}$ da EdE-SRK, para os *n*-alcanos. Gao [149] desenvolveu uma correlação para $k_{a,ij}$ na EdE-PR para vários hidrocarbonetos leves em termos de T_c e Z_c , que muitas vezes não estão disponíveis. Kordas et al. [150] correlacionaram $k_{a,ij}$ em termos de $T_r = 0,6$ e ω para binários CO₂/hidrocarboneto até nC44 usando translações na EdE-PR com precisões abaixo de 5% na pressão do ponto de bolha. [116]

3.5 Modelagem do Equilíbrio de Fase

A modelagem termodinâmica necessária para descrever o processo de desacidificação do PLO de óleos vegetais em uma coluna de múltiplos estágios em contracorrente com FFS, utilizando dióxido de carbono como solvente, foi desenvolvida neste trabalho considerando o (PLO do óleo de palma)-i/CO₂ como uma mistura multicomponente representada por hidrocarbonetos e oxigenados em CO₂ supercrítico. A modelagem foi realizada pela equação de estado (EdE) de Redlich-Kwong Aspen (RK-Aspen) aplicando duas abordagens para correlacionar o equilíbrio de fase experimental: (1.^a) Sistemas binários compostos por (PLO do óleo de palma)-i/CO₂ que representam uma mistura multicomponente constituída por (hidrocarbonetos + oxigenados) em dióxido de carbono supercrítico. (2.^a) Os dados de equilíbrio de fase experimental encontrados na literatura foram correlacionados usando a EdE RK-Aspen com as regras de mistura de van der Waals (vdW) e regras de combinação RK-Aspen para dois parâmetros de interação binária independente da temperatura, sendo utilizadas as seguintes equações:

▷ Para compostos puros:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i(T)}{V(V + b_i)} \quad (3.19)$$

$$\begin{cases} a_i(T) = a_{c_i} \times \alpha(T_{r_i}, m_i, p_i) \\ b_i = 0,08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \end{cases}$$

onde:

$$\begin{cases} a_{c_i} = 0,42748 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \\ \alpha(T_{r_i}, m_i, p_i) = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_{r_i}}) - p_i(1 - T_{r_i})(0,7 - T_{r_i})]^2 \\ m_i = 0,48508 + 1,55171\omega_i - 1,15613\omega_i^2 \\ T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}} \end{cases}$$

▷ Para mistura binária:

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m}{V(V + b_m)} \quad (3.20)$$

com uso da(os):

– Regra de mistura de vdW ou Regra de mistura quadrática:

$$\begin{cases} a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \\ b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \end{cases} \quad (3.21)$$

– Regra de combinação RK-Aspen de dois (2) Parâmetros:

$$\begin{cases} a_{ij} = \sqrt{(a_i a_j)}(1 - k_{a_{ij}}) \\ b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2}(1 - k_{b_{ij}}) \end{cases} \quad (3.22)$$

– Parâmetros de interação binária RK-Aspen:

$$\begin{cases} k_{a_{ij}} = k_{a_{ij}}^0 + k_{a_{ij}}^1 \frac{T}{1000} \\ k_{b_{ij}} = k_{b_{ij}}^0 + k_{b_{ij}}^1 \frac{T}{1000} \end{cases} \quad (3.23)$$

*(Nesta modelagem, $k_{a_{ij}}$ e $k_{b_{ij}}$ não dependem da temperatura, então, $T = 0$)

Os parâmetros de interação binária RK-Aspen foram obtidos usando o pacote computacional Aspen Properties da Aspen Plus®. O programa usa o algoritmo de Britt-Luecke com o método de inicialização dos parâmetros de Deming, realizando uma estimativa de máxima verossimilhança, segundo a função objetivo:

$$FO = \sum \left[\left(\frac{T_i^{exp} - T_i^{calc}}{\sigma_T} \right)^2 + \left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{\sigma_P} \right)^2 + \left(\frac{x_i^{exp} - x_i^{calc}}{\sigma_{x_i}} \right)^2 + \left(\frac{x_j^{exp} - x_j^{calc}}{\sigma_{x_j}} \right)^2 \right] \quad (3.24)$$

onde, x_i, x_j indica a composição do composto nas fases líquida e vapor, respectivamente, e σ foram os desvios padrão observados experimentalmente

O desvio quadrático médio (DQM) foi calculado para avaliar a concordância entre os dados experimentais medidos pelos multicomponentes e os resultados calculados para cada fase de acordo com a seguinte equação

$$DQM = \left[\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K (Z_{i,n}^{exp} - Z_{i,n}^{calc})^2}{NK} \right]^{1/2} \quad (3.25)$$

onde N é o número de dados experimentais, K é o número de compostos e Z_i a composição do composto i em cada fase.

3.6 Métodos Preditivos das Propriedades Críticas, Termofísicas e Fator Acêntrico

Existem diversos métodos preditivos disponíveis na literatura para predição do fator acêntrico e das propriedades críticas e termofísicas das substâncias mais relevantes presentes no PLO estudado. Utilizaremos os que apresentaram os melhores resultados segundo o trabalho desenvolvido por Costa [31].

3.6.1 Métodos para estimativa das propriedades termofísicas dos principais hidrocarbonetos presentes no PLO

De acordo com Costa [31] para a avaliação dos métodos de estimativa de propriedades termofísicas, para alguns dos principais componentes presentes no PLO,

produzido pelo craqueamento de óleos vegetais, foram levados em consideração sua aplicabilidade em relação à estrutura química e facilidade de uso, incluindo efeitos sobre o peso molecular dos hidrocarbonetos. Para comparação e avaliação, foram usados dados experimentais de ponto de ebulição normal e propriedades críticas de Yaws [151] e dados de pressão de vapor de Boublik [152].

Conforme mencionado por Maher e Bressler [153] a diferença na distribuição do produto final resultante do processo de craqueamento é altamente dependente de alguns parâmetros de reação como tipo de reator, tempo de residência, composição da alimentação, temperatura de reação, juntamente com os procedimentos e técnicas utilizadas. Durante o processo de craqueamento do óleo vegetal, alguns compostos oxigenados foram verificados no produto líquido, compostos como ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos que são comumente classificados como parafina normal, olefina cíclica e normal e aromáticos [153, 154], também presente no petróleo. A porcentagem de ocorrência desses hidrocarbonetos, assim como o tamanho das moléculas de sua composição, depende dos fatores citados anteriormente, por exemplo, os triglicerídeos presentes no óleo.

Com base nas observações descritas acima e em dados da composição do PLO do óleo vegetal [15, 73, 59, 154, 155, 156], dados experimentais de propriedades críticas disponíveis na literatura foram selecionados para as seguintes funções de hidrocarbonetos: alcanos normais de C2-C30, cíclicos de C3-C17, alcenos com apenas um C4-C20 de insaturação e aromáticos de C6-C15.

3.6.2 Métodos selecionados para prever T_b , T_c , P_c e V_c

Os métodos preditivos de Constantinou-Gani [157], Marrero-Gani [158], Joback-Reid [159] e Marrero-Pardillo [160], segundo Costa [31], foram utilizados para estimar a temperatura de ebulição normal e as propriedades críticas dos componentes presentes no PLO. A Tabela 1 apresenta as equações propostas para cada método de cálculo das propriedades.

Tabela 9. Equações usadas pelos métodos de contribuição do grupo.

Constantinou-Gani [157]	Marrero-Gani [158]
$T_b = 204, 359 \ln \left[\sum_i N_i(T_{bi}) + W \sum_j M_j(T_{bj}) \right]$	$T_b = 222, 543 \ln \left[\sum_i N_i(T_{bi}) + W \sum_j M_j(T_{bj}) \right]$
$T_c = 181, 128 \ln \left(\sum_i N_i T_{ci} + W \sum_j M_j T_{cj} \right)$	$T_c = 231, 239 \ln \left(\sum_i N_i(T_{ci}) + \sum_j M_j T_{cj} + \sum_k O_k T_{ck} \right)$
$(P_c - 1, 3705)^{-1/2} - 0, 10022 = \sum_i N_i p_{ci} + \sum_j M_j p_{cj}$	$(P_c - 5, 9827)^{-1/2} - 0, 108998 = \sum_i N_i p_{ci} + \sum_j M_j p_{cj} + \sum_k O_k p_{ck}$
$V_c + 0, 00435 = \sum_i N_i v_{ci} + \sum_j M_j v_{cj}$	$V_c - 7, 95 = \sum_i N_i V_{ci} + \sum_j M_j V_{cj} + \sum_k O_k V_{ck}$
Joback-Reid [159]	Marrero-Pardillo [160]
$T_b = 198, 2 + \sum n_i T_{bi}$	$T_b = 204, 66 + \sum$
$T_c = T_b [0, 584 + 0, 965 (\sum n_i T_{ci}) - (\sum n_j T_{cj})^2]^{-1}$	$T_c = T_b / (0, 5851 - 0, 9286 \sum - \sum^2)$
$P_c = (0, 113 + 0, 0032 n_A - \sum n_i P_{ci})^{-2}$	$P_c = (0, 1285 - 0, 0059 n_A - \sum)^{-2}$
$V_c = 17, 5 + \sum$	$V_c = 25, 1 + \sum$

O método de Constantinou-Gani [157] baseia-se exclusivamente na estrutura molecular dos compostos e é aplicado em dois níveis: o 1.º nível trata dos grupos funcionais simples, também chamados de grupo de primeira ordem, e o 2.º nível trata dos grupos de segunda ordem, formados por blocos de grupos de primeira ordem. Nas equações (Tabela 9) T_{b1i} , T_{c1i} , P_{c1i} e V_{c1i} , representam a contribuição do grupo de primeira ordem para as propriedades correspondentes e, N_i quantas vezes o grupo i ocorre na molécula. De forma semelhante, T_{b2j} , T_{c2j} , P_{c2j} e V_{c2j} representam as contribuições do grupo de segunda ordem. Marrero e Gani [158] propuseram um método análogo ao de Constantinou-Gani [157], em que uma contribuição do grupo de terceira ordem é adicionada, onde T_{b3k} , T_{c3k} , P_{c3k} e V_{c3k} representam essas contribuições.

Joback e Reid [159] propuseram um método para estimar o valor de T_b e as propriedades críticas usando contribuição de grupo, onde Σ simboliza a soma da contribuição de cada grupo correspondente às partes da molécula. Para calcular a temperatura crítica (T_c), Joback e Reid [159] sugeriram um método dependente do ponto de ebulição normal. Em suas equações (Tabela 9), n_i significa o número de contribuições, enquanto T_{ci} é o valor da contribuição. Posteriormente, levaram em consideração o número de átomos na molécula (n_A) para determinação da pressão crítica.

Marrero e Pardillo [160] propuseram uma nova abordagem estrutural para prever o ponto de ebulição e propriedades críticas de compostos orgânicos puros. Esta metodologia utiliza as interações entre os grupos de cargas na molécula ao invés da simples contribuição do grupo. Para estimar a pressão crítica também é considerado o número de átomos na molécula.

3.7 Métodos selecionados para estimar o fator acêntrico

A avaliação de métodos preditivos para o fator acêntrico dos componentes representativo do PLO foram realizados por Costa [31] e incluiu métodos de contribuição de grupo para sua estimativa direta, conforme descrito em Constantinou et al. [161] e Han-Peng [162]; além de um método indireto no qual o fator acêntrico é calculado usando sua definição a partir de dados de pressão de vapor, baseado em Araújo-Meireles [163]. Neste caso, foi utilizada a correlação de Vetere [164], que torna possível estimar a pressão de vapor a partir da estrutura molecular de uma substância pura. Os valores experimentais do fator acêntrico foram obtidos através de cálculos com dados experimentais de propriedades críticas, e dados experimentais de pressão de vapor em $T_r = 0,7$ [122]; além de valores experimentais de propriedades críticas e dados de pressão de vapor em $T_r = 0,7$, todo procedimento através da equação de Wagner [165] com parâmetros obtidos a partir do ajuste de dados experimentais.

4 Resultados e Discussões

Artigo publicado:

Simulation of Organic Liquid Product Deoxygenation through Multistage Countercurrent Absorber/Stripping Using CO₂ as Solvent with Aspen-HYSYS: Process Modeling and Simulation.

Authors:

Manoel Raimundo dos Santos Junior, Elinéia Castro Costa, Caio Campos Ferreira, Lucas Pinto Bernar, Marcilene Paiva da Silva, Andréia de AndradeMâncio, Marcelo Costa Santos, Sílvio Alex Pereira da Mota, Douglas Alberto Rocha de Castro, Sergio Duvoisin Junior, Luiz Eduardo Pizarro Borges, Marilena Emmi Araújo and Nélio Teixeira Machado.

Journal:

Molecules 2022, 27, 2211. <https://doi.org/10.3390/molecules27072211>

Article

Simulation of Organic Liquid Product Deoxygenation through Multistage Countercurrent Absorber/Stripping Using CO₂ as Solvent with Aspen-HYSYS: Process Modeling and Simulation

Manoel Raimundo dos Santos Junior ¹, Elinéia Castro Costa ¹, Caio Campos Ferreira ¹, Lucas Pinto Bernar ¹, Marcilene Paiva da Silva ², Andréia de Andrade Mâncio ¹ , Marcelo Costa Santos ², Sílvio Alex Pereira da Mota ¹, Douglas Alberto Rocha de Castro ¹ , Sergio Duvoisin Junior ³, Luiz Eduardo Pizarro Borges ⁴, Marilena Emmi Araújo ² and Nélio Teixeira Machado ^{1,5,*} 

¹ Graduate Program of Natural Resources Engineering of Amazon, Campus Profissional-UFGA, Rua Augusto Corrêa N° 1, Belém 66075-110, Brazil; manoeljr@ufpa.br (M.R.d.S.J.); elineia.costa.ec@gmail.com (E.C.C.); caiocf7@hotmail.com (C.C.F.); lucas.bernar7@gmail.com (L.P.B.); dedeiaam@yahoo.com.br (A.d.A.M.); silviomota@unifesp.edu.br (S.A.P.d.M.); douglascastror87@hotmail.com (D.A.R.d.C.)

² Graduate Program of Chemical Engineering, Campus Profissional-UFGA, Rua Augusto Corrêa N° 1, Belém 66075-900, Brazil; arci_paiva@hotmail.com (M.P.d.S.); marcelo.santos@ufpa.edu.br (M.C.S.); meaaraujo@gmail.com (M.E.A.)

³ Faculty of Chemical Engineering, Universidade do Estado do Amazonas-UEA, Avenida Darcy Vargas N° 1200, Manaus 69050-020, Brazil; sjunior@uea.edu.br

⁴ Laboratory of Catalyst Preparation and Catalytic Cracking, Section of Chemical Engineering, Instituto Militar de Engenharia-IME, Praça General Tibúrcio N° 80, Rio de Janeiro 22290-270, Brazil; luiz@ime.eb.br

⁵ Faculty of Sanitary and Environmental Engineering, Campus Profissional-UFGA, Rua Augusto Corrêa N° 1, Belém 66075-110, Brazil

* Correspondence: machado@ufpa.br; Tel.: +55-91-984620325



Citation: Junior, M.R.d.S.; Costa, E.C.; Ferreira, C.C.; Bernar, L.P.; da Silva, M.P.; de Andrade Mâncio, A.; Santos, M.C.; da Mota, S.A.P.; de Castro, D.A.R.; Junior, S.D.; et al. Simulation of Organic Liquid Product Deoxygenation through Multistage Countercurrent Absorber/Stripping Using CO₂ as Solvent with Aspen-HYSYS: Process Modeling and Simulation. *Molecules* **2022**, *27*, 2211. <https://doi.org/10.3390/molecules27072211>

Academic Editors: Jose C. Corchado and Ramesh Gardas

Received: 30 December 2021

Accepted: 23 March 2022

Published: 29 March 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: In this work, the deoxygenation of organic liquid products (OLP) obtained through the thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atmosphere, with 10% (wt.) Na₂CO₃ as a catalyst, in multistage countercurrent absorber columns using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) as a solvent, with an Aspen-HYSYS process simulator, was systematically investigated. In a previous study, the thermodynamic data basis and EOS modeling necessary to simulate the deoxygenation of OLP was presented. This work addresses a new flowsheet, consisting of 03 absorber columns, 10 expansions valves, 10 flash drums, 08 heat exchanges, 01 pressure pump, and 02 make-ups of CO₂, aiming to improve the deacidification of OLP. The simulation was performed at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17; 350 K, 140 bar, and (S/F) = 38; 333 K, 140 bar, and (S/F) = 25. The simulation shows that 81.49% of OLP could be recovered and that the concentrations of hydrocarbons in the extracts of absorber-01 and absorber-02 were 96.95 and 92.78% (wt.) on a solvent-free basis, while the bottom stream of absorber-03 was enriched in oxygenated compounds with concentrations of up to 32.66% (wt.) on a solvent-free basis, showing that the organic liquid products (OLP) were deacidified and SC-CO₂ was able to deacidify the OLP and obtain fractions with lower olefin contents. The best deacidifying condition was obtained at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17.

Keywords: OLP; deoxygenation; absorber columns; process flowsheet; process simulation; Aspen-HYSYS

1. Introduction

Thermal catalytic cracking is one of the most promising processes with which to convert and/or transform vegetable oils [1–9], residual oils [10,11], animal fats [12–14], mixtures of carboxylic acids [14–16], soaps of carboxylic acids [17], scum, grease, fats [18–20], and residual animal fat [13] into liquid hydrocarbon-based biofuels [7–9,17–20]. This process has the objective to obtain liquid hydrocarbons for use as fuels [1,2,5,7–10,12–20].

The reaction products obtained by the thermochemical transformation of vegetable oils, residual oils, animal fats, mixture of carboxylic acids, scum, grease, and fats, soaps of

carboxylic acids, and residual animal fats include gaseous and liquid fuels, water, aqueous acid phases, and coke [3–5,7–9,14–20]. The physicochemical properties and chemical composition of organic liquid products depends on the compositional and physicochemical properties of the raw materials, process temperatures, residence time, mode of operation (fluidized bed reactor, sludge bed reactor, etc.), presence of water in the raw material, and catalyst nature (acid, basic) selectivity [1,3–5,9–11,14,18].

The organic liquid products are composed of alkanes, alkenes, ring-containing alkanes, ring-containing alkenes, cyclo-alkanes, cyclo-alkenes, and aromatics [1,5,7–9,12,14,15,17–20], as well as oxygenates, including carboxylic acids, aldehydes, ketones, fatty alcohols, and esters [1,3–5,7–9,12,14,17–20].

The organic liquid products obtained through the catalytic cracking of lipid base raw materials, including palm oil [7–9], waste oils [10,11], carboxylic acids [14], animal fats [14], soaps of carboxylic acids [17], as well as the synthetic carboxylic acids derivatives of methyl octanoate [21], using sodium salts as basic catalysts (e.g., Na_2CO_3), as well as catalysts with basic properties, such as X zeolites (e.g., KNaX1, CsNaX1) produced from FAU zeolites, SBA-15 ordered mesoporous silicate, and clays (sepiolite and hydrotalcite) impregnated with cesium [21], present low concentrations of carboxylic acids [7–9,14,17,21] due to the catalyst's activity in the secondary cracking step, whereas the carboxylic acids are broken up to produce hydrocarbons [22]. The organic liquid products can be refined and/or upgraded by applying physical processes (filtration, decantation, and centrifugation) [7–9,17–20] and thermal separation processes, including liquid–liquid extraction [23,24], distillation [7–9,14,17–20,24–26], and adsorption [24], to produce high-quality green fuel-like fractions with the potential to partially substitute fossil fuels. The disadvantages of organic liquid products obtained through the catalytic cracking of lipid base raw materials, including vegetable oils, residual oils, animal fats, mixture of carboxylic acids, scum, grease, and fats, soaps of carboxylic acids, and residual animal fats, are the remainder of the high acid values, especially if catalysts with acid properties and/or characteristics are used [3,4,16,18–20], and the high concentrations of olefins, making fuels thus derived corrosive and unstable [7].

In recent years, thermal separation processes have been applied to remove and/or recover the oxygenated compounds from organic liquid products, particularly through fractionation by using single-stage and multistage distillation to obtain hydrocarbon-like fuels in the temperature boiling point range of gasoline, kerosene, and diesel-like fractions [3,4,7–9,12,14,17–20,24–26], as well as oxygenates from biomass-derived bio-oils by applying separation and purification processes, including molecular distillation [27–29], fractional distillation [30–33], and liquid–liquid extraction [23,24,34]. However, until now, no systematic study has been reported in the literature related to the simulation of organic liquid product (OLP) fractionation and/or purification in multistage countercurrent absorber/stripping columns using supercritical CO_2 as a solvent and using the chemical process simulator Aspen-HYSYS.

Multistage gas extraction in countercurrent columns has been considered to be an alternative separation technique for the extraction and fractionation of liquid mixtures with potential applications in the food industry [35–37]. The applications include the removal of terpenes from citrus oils [38,39], the isolation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) oligomers [40], the deacidification of olive and rice bran oils [41,42], the fractionation of fatty acids from palm fatty acid distillates [43,44], the purification of fat-soluble substances (tocopherols, sterols, carotenes, and squalene) from palm oil, olive oil, soya deodorize distillates, olive oil deodorize distillates, and hexane extracts of olive leaves [41,45], the separation of aroma constituents from aqueous solutions of apple, brandy, and wine-must aroma [46], and the fractionation of the model mixture of squalene/methyl oleate [47,48], among other applications [49–57].

Despite the wide range of applications of multistage gas extraction in countercurrent packed columns, particularly in the food industry, as reported in the reviews by Brunner and Bejarano et al. [36,49], only a small number of works are devoted to the simulation of

multistage gas extraction using self-made computer codes or commercial chemical process simulators, such as Aspen-HYSYS, as described chronologically in what follows [50–59].

Moricet [50], in a pioneering computer simulation study in the early 1980s, developed a self-made computer code in Fortran to simulate the separation of mono-glycerides from a model mixture of oleic acid/glycerides, as well as the separation of fatty acids from palm oil in countercurrent columns using carbon dioxide as solvent.

Simões and Brunner [51] applied high-pressure phase equilibrium data for a system of olive oil/CO₂ to simulate a countercurrent packed column for the deacidification of olive oil by using a staged equilibrium model self-made program, and the simulations were compared with experimental mass transfer data.

Mendes et al. [52] studied the concentration of tocopherols from soybean oil deodorizer distillate, represented as a synthetic mixture of tocopherol/squalene/carboxylic acids, by simulating the separation of tocopherol from a synthetic mixture of tocopherol/squalene/carboxylic acids using SC-CO₂ as a solvent within a flowsheet consisting of a one-stage extractor and a flash separator using the commercial simulator ASPEN+. The PR-EOS with the LCVm mixing rule thermodynamic fluid package was used to corroborate the equilibrium data of the system soybean oil deodorizer distillate/CO₂ [53].

Benvenuti et al. [54] used experimental data for a semi-continuous single-stage extractor to remove the terpenes from lemon essential oil using SC-CO₂ as a solvent to model the process by assuming an equilibrium between the coexisting gaseous phase at the exit of single-stage apparatus and the liquid phase inside it, being the equilibrium described by the PR-EOS, using a self-made academic computer. The thermodynamic modeling of the system extended to study the steady-state simulation of a multistage column with the recycling of the solvent was represented by a flowsheet consisting of a series of flash separators using the PR-EOS with quadratic mixing rules as the thermodynamic fluid package.

Moraes et al. [55] simulated the recovery of provitamin A from esterified palm oil using a mixture of SC-CO₂/ethanol as a solvent with the commercial simulator HYSYSTM, adapting the process units to the typical operating conditions of SFE. Because esterified palm oil is a complex mixture, it was necessary to insert the compounds as hypotheticals to predict/estimate the physical and thermo-physical properties using the UNIFAC group contribution. The optimization performed for each unit of the process was based on state conditions (T, P) to obtain maximum carotenes recovery. The carotenes concentrated with high yields using 02 SFE cycles, and the ethyl esters were present as by products.

Vásquez et al. [42] applied GC-EOS to simulate the separation process and for the design of experimental conditions. The thermodynamic model was used to obtain optimal process conditions and to enhance squalene recovery, including the reflux of extracts and the recirculation of SC-CO₂ in a continuous countercurrent extraction column.

Fernandes et al. [47] developed a dynamic model of the SFE process applied to the fractionation of a binary mixture of squalene/methyl oleate using SC-CO₂. The flowsheet, modularly organized into a set of sub-models, includes a countercurrent packed column, a separator, a heat exchanger, and the same make-up gas of CO₂, showing good agreement between experimental and predicted results. The model correctly predicts the outlet stream composition profiles of all the case studies.

Fernandes et al. [48] developed a non-isothermal dynamic model to simulate the fractionation of a binary mixture of squalene/methyl oleate with SC-CO₂ in a countercurrent column with structured packing. The model solves the momentum and energy balances within the packed column. The coexisting liquid–gaseous phases were assumed to be in local thermal equilibrium, showing good agreement between the measured and predicted temperature and the composition profiles of the gas and liquid phases, along with the column. The model was also applied to determine the optimal extraction conditions that maximize squalene recovery.

Fornari et al. [41] applied GC-EOS to simulate the deacidification of olive oil and the recovery of minor lipid compounds in a countercurrent packed column using SC-CO₂.

The GC-EOS model was used to represent phase equilibria of the multicomponent system oil/CO₂, as well as to simulate and optimize the SFE process.

Vásquez et al. [42] applied GC-EOS to simulate the deacidification of olive oil in a countercurrent column using SC-CO₂. The olive oil was represented by a binary model mixture of oleic acid/triolein, showing a satisfactory agreement between the experimental and computed yields, as well as the carboxylic acid content in the raffinates.

Da Silva [58] simulated the fractionation of liquid mixtures, including the deacidification of olive oil and the enrichment of fat-soluble substances from soya deodorize distillates, in a countercurrent column using SC-CO₂ with the chemical process simulator Aspen-HYSYS.

Fernandes et al. [56] developed a complete non-isothermal dynamic model to simulate an SFE plant. The flowsheet was modularly organized into a set of sub-models of the main unit operations, including the countercurrent packed column operating with reflux, a compressor, a heat exchanger, a separator, and the CO₂ make-up. The modules were interconnected by appropriate boundary conditions that couple the mass, momentum, and energy equations. The model showed good agreement between the experimental and predicted results.

Pieck et al. [57] simulated extract and raffinate compositions and gas loadings through the fractionation of water/ethanol mixtures in countercurrent columns using SC-CO₂ as a solvent, at the laboratory, pilot, and industrial scales, by applying thermodynamic, mass transfer, and hydrodynamics models, as well as an equilibrium-stage model. The main objective was to contribute a sizing methodology for a countercurrent column using SC-CO₂ as a solvent.

Costa et al. [59] simulated the SC-CO₂ fractionation of organic liquid products (OLP), obtained through the catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, using 10% (wt.) Na₂CO₃ as a catalyst. The simulations were performed by selecting the multistage countercurrent absorber/stripping unit operation column using SC-CO₂ as a solvent with the help of the chemical process simulator Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015) at 333 K and 140 bar and 333 K and 180 bar, with solvent-to-feed ratios (S/F) = 12, 15, 17, 25, 30, and 38, applying flowsheets with one absorber column and two absorber columns. The best deacidifying condition was obtained at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17, presenting a top stream yield of 36.65% with 96.95% (wt.) hydrocarbons and 3.05% (wt.) oxygenates, showing a decrease in the oxygenates content in the OLP feed from 10% (wt.), with 2.63% (wt.) carboxylic acids, to 3.05% (wt.) oxygenates, with 0.52% (wt.) carboxylic acids.

The objective of this work was to apply the chemical process simulator Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015) to simulate the SC-CO₂ deoxygenation/deacidification of the organic liquid products (OLP) obtained through the catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, using 10% (wt.) Na₂CO₃ as a catalyst [9]. The simulations were performed by selecting the multistage countercurrent absorber/stripping unit operation column. A new flowsheet was created that consisted of 03 absorber columns, 10 expansion valves, 10 flash drums, 08 heat exchanges, 01 pressure pump, and 02 make-ups of CO₂, aiming to improve the deacidification of OLP. The simulation was performed at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17; 350 K, 140 bar, and (S/F) = 38; 333 K, 140 bar, and (S/F) = 25. The process performance was evaluated by analyzing the yield and recovery of hydrocarbons, olefins, oxygenates, carboxylic acids in the top and bottom streams, as well as the feasibility of deacidifying OLP fractions with a lower content of alkenes (olefins).

2. Methodology

2.1. Simulation Methodology

The organic liquid products (OLP) obtained through the thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, using 10% (wt.) Na₂CO₃ as a catalyst, at a pilot scale, are a complex mixture of hydrocarbons (alkanes, alkenes, cycloalkanes, and aromatics) and oxygenates (carboxylic acids, ketones, and alcohols) [9]. Since high-pressure phase equilibrium data for the binary pairs of OLP-compounds-i/CO₂ are scarce, the chemical composition of OLP determined through GC-MS identified approximately 90% (area.)

hydrocarbons and 10% (area.) oxygenates, and found that acidity is mainly due to the presence of carboxylic acids, whereby OLP has been described by the key compounds of hydrocarbons (*decane, undecane, tetradecane, pentadecane, hexadecane, and octadecane*) and oxygenates (*palmitic acid, oleic acid*) [59,60]. The simulations were performed by selecting the unit operation multistage countercurrent absorber, as the dissolution/solubilization of gases (CO_2) in liquids (OLP) is a function of state conditions (P, T), whereby a fraction of the coexisting liquid phase dissolves in the gas phase, such as with a gas (CO_2)–liquid (OLP) equilibrium behavior. In the multistage countercurrent absorber column, the fraction collected at the top stream is the extract, that is, a phase rich in SC-CO_2 , containing the more soluble compounds, in this case, the hydrocarbons (*decane, undecane, tetradecane, pentadecane, hexadecane, and octadecane*), while the fraction collected at the bottom stream is the raffinate, that is, a phase rich in OLP or CO_2 , containing the less soluble compounds, in this case, the oxygenates (*palmitic acid, oleic acid*).

The P - x_{CO_2} , y_{CO_2} diagram for the high-pressure phase equilibrium data for the binary pairs of OLP-compounds- i + CO_2 (*decane + CO_2 , undecane + CO_2 , tetradecane + CO_2 , pentadecane + CO_2 , hexadecane + CO_2 , palmitic acid + CO_2 , and oleic acid + CO_2*) described in the literature [61–68], shows that phase envelop of all the binary pairs of hydrocarbons- i + CO_2 (*decane + CO_2 , undecane + CO_2 , tetradecane + CO_2 , pentadecane + CO_2 , hexadecane + CO_2*) closes between 12.654 and 16.354 MPa and the phase envelope of binary pairs of hydrocarbons- i + CO_2 limits the separation of hydrocarbons and carboxylic acids (oxygenates), as shown in Figure 1. In this context, the simulation should be performed between 12.654 and 16.354 MPa. In fact, the state conditions (P, T) to be chosen should take into account not only the solubility of OLP in the SC-CO_2 , a physicochemical property associated with the solvent-to-feed ratio (S/F), but also the fraction of carboxylic acids into OLP dissolved in SC-CO_2 (selectivity). The higher the solubility of OLP in the SC-CO_2 , the lower the solvent-to-feed ratio (S/F) and the lower the selectivity. On the other hand, the lower the solubility of OLP in the SC-CO_2 , the higher the solvent-to-feed ratio (S/F) and the higher the selectivity. Therefore, a compromise must be found between the solubility of OLP in the SC-CO_2 and the selectivity of OLP compounds in SC-CO_2 , that is, between the solvent-to-feed ratio (S/F) and the fraction of carboxylic acids into OLP dissolved in SC-CO_2 , as the deoxygenation aims to obtain extracts, that is, OLP containing very low concentrations carboxylic acids and raffinates with high concentrations of carboxylic acids. On the basis of the analysis of high-pressure phase equilibrium data for the binary pairs OLP-compounds- i + CO_2 , the state conditions chosen were $p = 14.0$ MPa and $333 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$.

The OLP deoxygenation process, using SC-CO_2 as a solvent, was simulated using Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015). The simulations were performed by selecting the multistage countercurrent absorber/stripping unit operation because of its similarities and/or theoretical thermodynamic fundamentals relating to the solubility of gas in liquids, as the phase equilibrium behaves like a gas–liquid coexisting phase, as described elsewhere [59,60]. Aspen-HYSYS 8.6 computes the countercurrent multistage absorber column unit's operations by applying the inside-out algorithm to solve, simultaneously, the materials and energies balances that are stage-to-stage coupled with a rigorous thermodynamic model. The RK-Aspen EOS with the adjusted binary interaction parameters was selected as the fluid package to compute the mixture properties for the multicomponent mixture OLP/ SC-CO_2 [59,60].

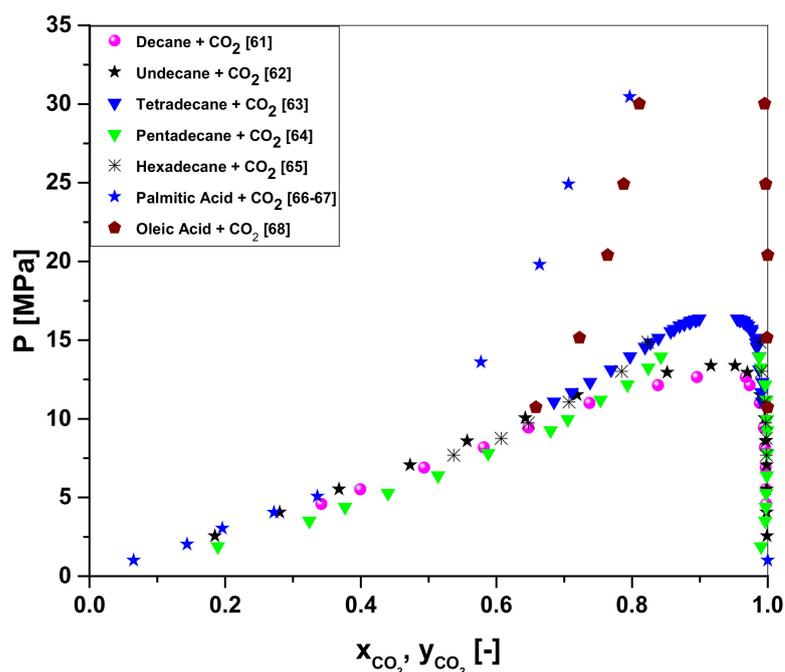


Figure 1. High-pressure phase equilibrium for the binary pairs OLP-compounds-i + CO₂ (decane + CO₂, undecane + CO₂, tetradecane + CO₂, pentadecane + CO₂, hexadecane + CO₂, palmitic acid + CO₂, and oleic acid + CO₂) described in the literature [61–68].

Organic liquid products obtained through the thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atmosphere, with 10% (wt.) Na₂CO₃ as a catalyst, containing 89.24% (area.) hydrocarbons and 10% (area.) oxygenates were used as the feed stream [9,59]. The operating conditions in the simulation of the OLP deoxygenation process, using SC-CO₂ as a solvent, with the help of the chemical process simulator Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015), are described in Table 1.

Table 1. Operating conditions of the simulation of the OLP deoxygenation process, using SC-CO₂ as solvent, with the help of the chemical process simulator Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015).

Operating Conditions	
Absorber Column 1	T = 333 K
Feed = 100 kg/h	p = 140 bar
Numbers of stages = 10	(S/F) = 17
Absorber Column 2	T = 350 K
Numbers of stages = 10	p = 140 bar
Feed = Raffinate 1	(S/F) = 38
Absorber Column 3	T = 333 K
Numbers of stages = 10	p = 140 bar
Feed = Raffinate 2	(S/F) = 25

The process performance was evaluated on the basis of the yields of hydrocarbons and oxygenates, as well as the recovery of hydrocarbons, olefins, oxygenates, and carboxylic acid in the OLP fraction process streams. The yield and recovery of process stream i are computed as follows:

$$Yield_i[\%] = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{OLP}} \quad (1)$$

$$Recovery_j[\%] = \frac{\omega_{j*} \dot{m}_i}{\omega_{j,OLP*} \dot{m}_{OLP}} \quad (2)$$

where \dot{m}_i and \dot{m}_{OLP} are the mass flow rates of process stream i and the OLP feed stream, and ω_j and $\omega_{j,OLP}$ are the mass fractions of hydrocarbons or oxygenates chemical functions of process stream i and the OLP feed stream.

2.2. Simulation Methodology and Procedures

The Aspen-HYSYS chemical process simulator uses, for all separation processes and procedures, rigorous calculations for the mass and energy balances, providing a strong basis for simulations involving unit operations, thermodynamics, and chemical reactors. The software has a huge amount of flexibility and can simulate different chemical processes according to the user's assembly [59].

In this work, Aspen-HYSYS was used to perform simulations aiming to deacidify OLP in a multistage absorber column, in countercurrent mode, using SC-CO₂ as a solvent. In general, process simulations using Aspen-HYSYS 8.4 consist of in the following steps [59]: 1—the selection of the component list type; 2—the formulation of the list of components; 3—the basis formulation; 4—the flowsheet assembly of the process, as shown in Figure 2.

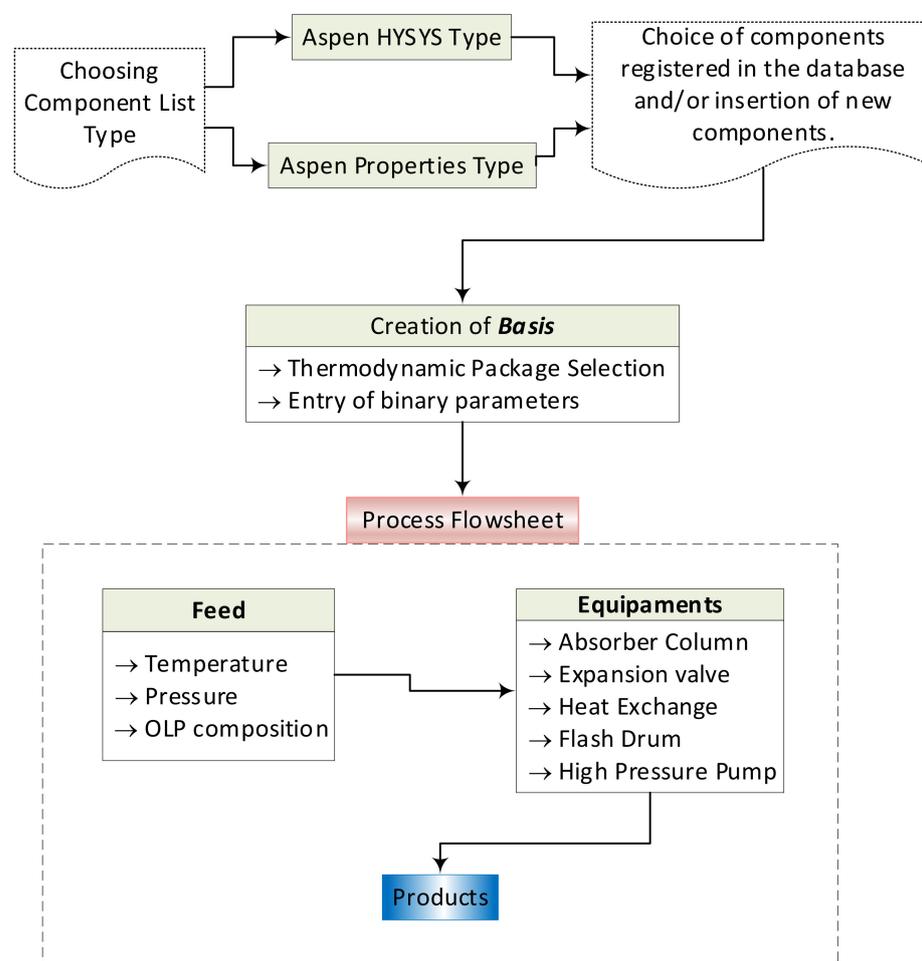


Figure 2. Process simulation steps using Aspen-HYSYS 8.4 for the deacidification/deoxygenation of OLP, as described elsewhere [59]: 1—the selection of the component list type; 2—the formulation of the list of components; 3—the basis formulation; 4—the flowsheet assembly of the process.

2.3. Simulation Process Flowsheet Strategy

In a previous work, Costa et al. [60] provided the thermodynamic data basis and the EOS modeling to simulate the deoxygenation of OLP obtained through the thermal-catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, with 10% (wt.) Na₂CO₃ [9], making it possible to perform the process simulation of OLP deoxygenation with a multistage coun-

tercurrent absorber with SC-CO₂ as a solvent using the process simulator Aspen-HYSYS. Costa et al. [59], simulated the fractionation of OLP obtained through the thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, with 10% (wt.) Na₂CO₃ in countercurrent multistage absorber columns using CO₂ as a solvent with Aspen-HYSYS, proposing flowsheets with 01 (one) absorber column (flowsheet I) and 02 (two) absorber columns (flowsheet II), where the bottom stream of first absorber column was used as a feed in the second absorber column using SC-CO₂ as solvent, as described in detail in the literature [59]. This work addresses a new flowsheet, consisting of 03 (three) absorber columns, aiming to improve the deacidification of organic liquid products.

The algorithm, shown in the sub-flowsheets I and II illustrated in Figures 3 and 4, respectively, describes in detail the procedures necessary to perform the simulation of OLP deacidification/deoxygenation, with the OLP obtained through the thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, with 10% (wt.) Na₂CO₃ as a catalyst, in multistage countercurrent absorber columns using SC-CO₂ as a solvent. Initially, OLP enters at the top of absorber-01 and SC-CO₂ at the bottom in countercurrent mode. After equilibrium is achieved at a particular state condition (T₁, P₁), 02 (two) coexisting phases, including a dense gaseous phase, rich in SC-CO₂ and containing the highly soluble/dissolved compounds (hydrocarbons) of OLP, and a liquid phase, poor in OLP, containing large amounts of dissolved CO₂, are present. The dense gaseous phase exits the top of absorber-01, while the liquid phase exits the bottom of absorber-01. In order to remove CO₂ in the top stream, it is necessary not only perform a state transition of SC-CO₂ → G-CO₂, but also guarantee that light OLP compounds are no longer dissolved in G-CO₂. In this context, it is necessary to change the state conditions by adding an expansion valve followed by a heat exchanger to remove or add thermal energy, if necessary, to bring the temperature close to ambient conditions, as well as a flash drum to separate subcritical gaseous CO₂ and/or gaseous CO₂ from OLP. If the state conditions of the OLP that leaves the bottom of flash drum still permits dissolved CO₂ to coexist in the OLP, then it is necessary to add an expansion valve to bring the pressure close to ambient conditions, followed by a heat exchanger to add thermal energy, if necessary, to bring the temperature close to ambient conditions (T = 298 K), as well as a flash drum to separate gaseous CO₂ from the OLP. If all the gaseous CO₂ is released at the top of the flash drum by ambient conditions (T ≈ 298 K, p ≈ 1.0 bar) and the OLP that leaves the bottom of the flash drum no longer contains dissolved CO₂, then the separation step is completed.

The liquid that exits the bottom of absorber-01, poor in OLP, containing large amounts of dissolved CO₂, enriched by the lowly soluble/dissolved compounds (oxygenates) of OLP enters at the top of absorber-02 as the feed, while fresh SC-CO₂ (make-up) enters at the bottom of absorber-02 at the same state condition of the liquid stream (T₂, P₁). After equilibrium is achieved (T₂, P₁), 02 (two) coexisting phases, including a dense gaseous phase, rich in SC-CO₂, containing the highly soluble/dissolved compounds (hydrocarbons) of OLP, and a liquid phase, poor in OLP, containing large amounts of dissolved CO₂, are present. The dense gaseous phase exits the top of absorber-02, while the liquid phase exits the bottom of absorber-02. In order to remove CO₂ in the top stream, it is necessary not only perform a state transition of SC-CO₂ → G-CO₂, but also guarantee that light OLP compounds are no longer dissolved in G-CO₂. Adding an expansion valve makes it possible to change the state conditions, while a heat exchanger can be used to remove or add thermal energy, *if necessary*, to bring the temperature close to ambient conditions. Afterwards, a flash drum is added to separate the subcritical gaseous CO₂ and/or gaseous CO₂ from the OLP. If the OLP that leaves the bottom of the flash drum still contains dissolved CO₂, then an expansion valve is added to bring the pressure close to ambient conditions, followed by a heat exchanger to supply thermal energy, *if necessary*, to bring the temperature close to ambient conditions (T = 298 K), as well as a flash drum to separate gaseous CO₂ from the OLP. If all the gaseous CO₂ is released at the top of the flash drum by ambient conditions (T ≈ 298 K, p ≈ 1.0 bar) and the OLP that leaves the bottom of the flash drum no longer contains dissolved CO₂, then the separation step is completed.

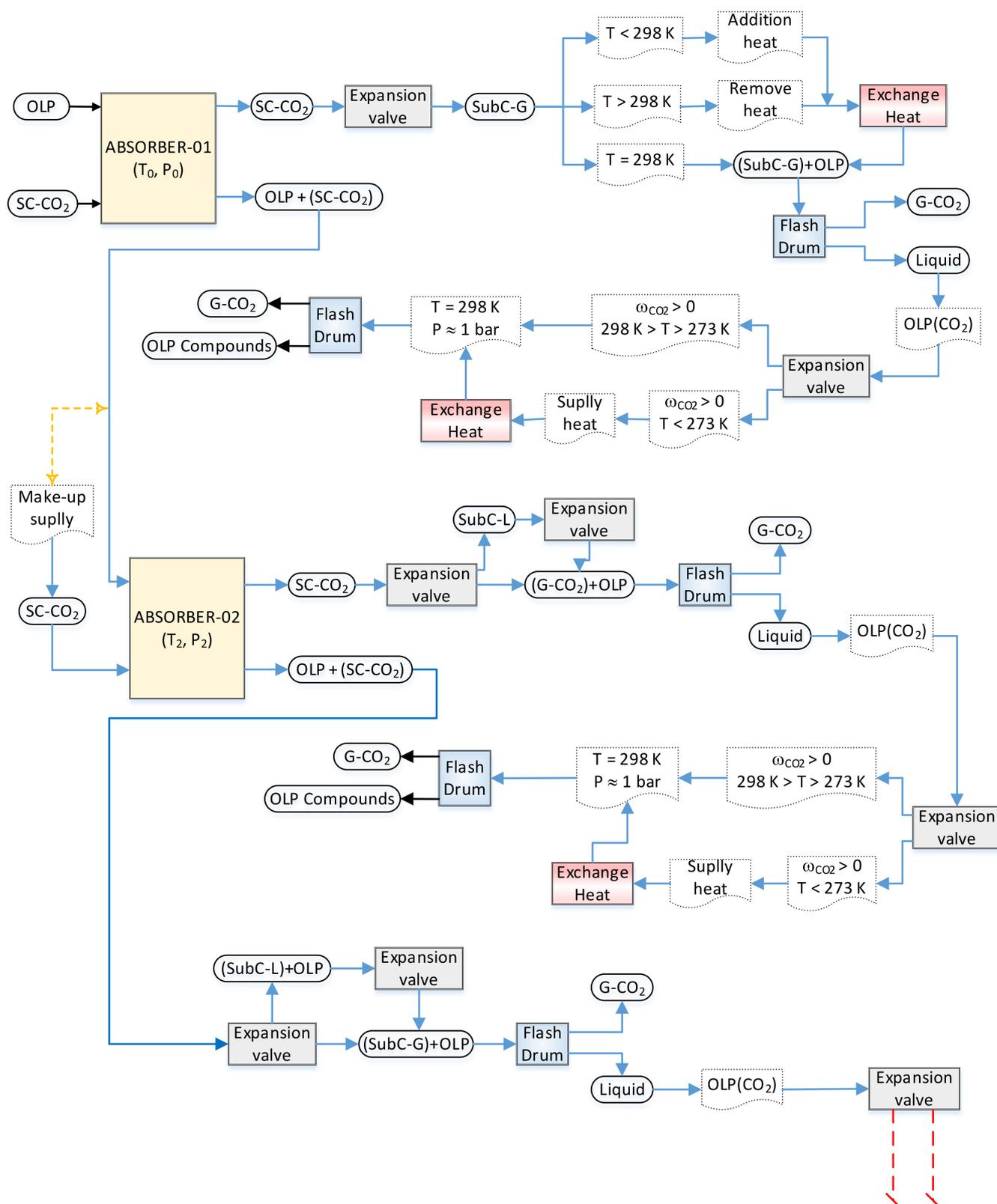


Figure 3. Flowsheet algorithm simulation strategy for the deacidification/deoxygenation of organic liquid products, obtained through the thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, with 10% (wt.) Na₂CO₃ as a catalyst, in multistage countercurrent absorber columns using SC-CO₂ as a solvent, illustrating sub-flowsheet I with absorbers 01 and 02.

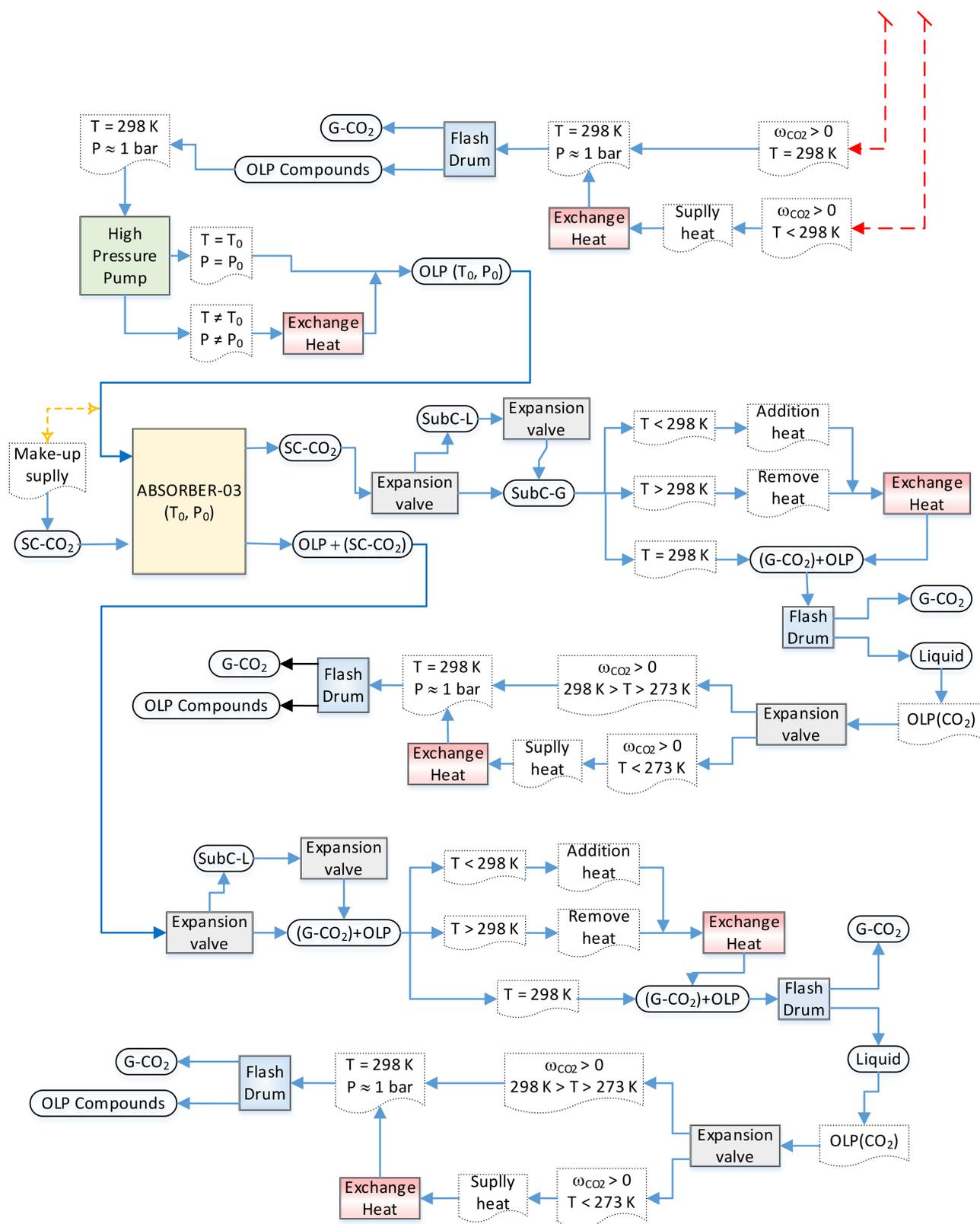


Figure 4. Flowsheet algorithm simulation strategy for the deacidification/deoxygenation of organic liquid products, obtained through the thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, with 10% (wt.) Na₂CO₃ as a catalyst, in multistage countercurrent absorber columns using SC-CO₂ as a solvent, illustrating sub-flowsheet II with absorber 03.

The liquid phase leaving the bottom of absorber-02, poor in OLP, contains large amounts of dissolved CO₂ that must be removed and separated from the OLP. In order to remove CO₂ in the bottom stream, it is necessary to change the state conditions to diminish the solubility of the CO₂ in the OLP. Adding an expansion valve makes it possible to change the state conditions of soluble/dissolved CO₂ from liquid to subcritical gaseous CO₂ and/or gaseous CO₂ (L-CO₂ → SC-CO₂/G-CO₂). Afterwards, a flash drum is added to separate the subcritical gaseous CO₂ and/or gaseous CO₂ from the OLP. If the OLP that leaves the bottom of the flash drum still contains dissolved CO₂, then an expansion valve is added to bring the pressure close to ambient conditions, followed by a heat exchanger to supply thermal energy, *if necessary*, to bring the temperature close to ambient conditions (T = 298 K), as well as a flash drum to separate gaseous CO₂ from the OLP. If all the gaseous CO₂ is released at the top of the flash drum by ambient conditions (T ≈ 298 K, p ≈ 1.0 bar), but considerable amounts of OLP still leaves the bottom of the flash drum, even though it no longer contains dissolved CO₂, another absorber should be added to the flowsheet. In order to bring the OLP to the state conditions (T₁, P₁) of absorber-03, a high-pressure pump is added after the flash drum bottom stream, followed by a heat exchanger to supply thermal energy. The OLP enters at the top of absorber-03 as the feed, while fresh SC-CO₂ (make-up) enters at the bottom of absorber-03 at the same state condition of the liquid stream (T₁, P₁). After equilibrium is achieved (T₁, P₁), 02 (two) coexisting phases, including a dense gaseous phase, rich in SC-CO₂, containing the highly soluble/dissolved compounds (hydrocarbons) of the OLP, and a liquid phase, poor in OLP, containing large amounts of dissolved CO₂, are present. The dense gaseous phase exits the top of absorber-03, while the liquid phase exits the bottom of absorber-03. In order to remove CO₂ in the top stream, it is necessary not only perform a state transition of SC-CO₂ → G-CO₂, but also guarantee that light OLP compounds are no longer dissolved in G-CO₂. Adding an expansion valve makes it possible to change the state conditions, and a heat exchanger can be added to remove or add thermal energy, *if necessary*, to bring the temperature close to ambient conditions. Afterwards, a flash drum is added to separate the gaseous CO₂ from the OLP. If the OLP that leaves the bottom of the flash drum still contains dissolved CO₂, then an expansion valve is added to bring the pressure close to ambient conditions, followed by a heat exchanger to supply thermal energy, *if necessary*, to bring the temperature close to ambient conditions (T = 298 K), as well as a flash drum to separate gaseous CO₂ from the OLP. If all the gaseous CO₂ is released at the top of the flash drum by ambient conditions (T ≈ 298 K, p ≈ 1.0 bar) and the OLP that leaves the bottom of the flash drum no longer contains dissolved CO₂, then the separation step is completed.

The liquid phase leaving the bottom of absorber-03, poor in OLP, contains large amounts of dissolved CO₂ that must be removed and separated from OLP. In order to remove CO₂ in the bottom stream, it is necessary to change the state conditions to diminish the solubility of the CO₂ in the OLP. Adding an expansion valve makes it possible to change the state conditions of soluble/dissolved CO₂ from liquid to gaseous CO₂ (L-CO₂ → G-CO₂). Afterwards, a flash drum is added to separate the gaseous CO₂ from the OLP. If the OLP that leaves the bottom of the flash drum still contains dissolved CO₂, then an expansion valve is added to bring the pressure close to p ≈ 1.0 bar, followed by a heat exchanger to supply thermal energy, *if necessary*, to bring the temperature close to T ≈ 298 K, as well as a flash drum to separate gaseous CO₂ from the OLP. If all the gaseous CO₂ is released at the top of the flash drum by ambient conditions (T ≈ 298 K, p ≈ 1.0 bar) and the OLP that leaves the bottom of the flash drum no longer contains dissolved CO₂, then the separation step is completed.

3. Results and Discussions

3.1. Process Simulation

Process Flowsheet

The proposed flowsheet illustrated in Figure 5 consists of 03 absorber columns, 10 expansion valves, 10 flash drums, 08 heat exchangers, 01 high-pressure pump, and 02 make-ups of CO₂, aiming to optimize the deacidification of organic liquid products.

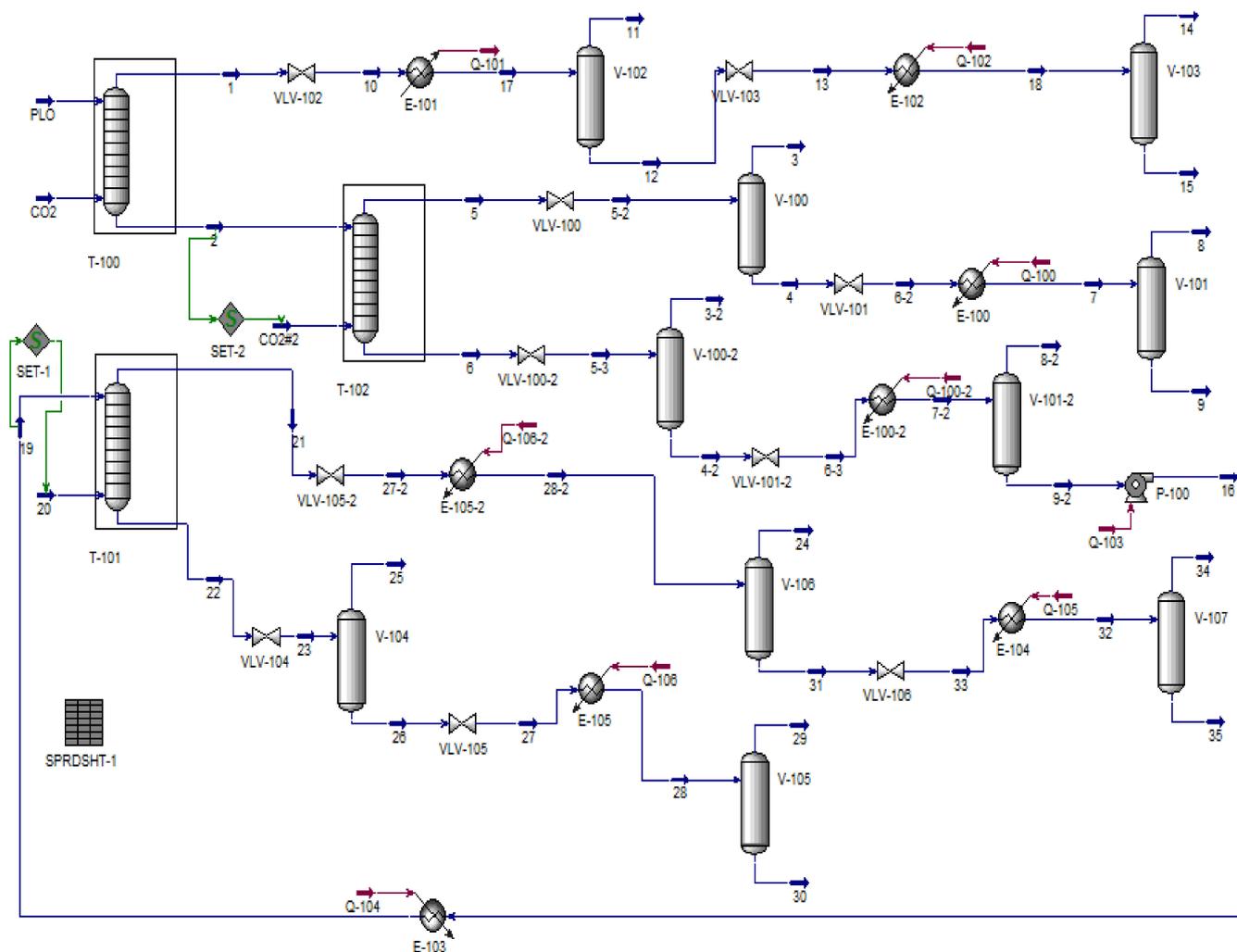


Figure 5. Process flowsheet (absorber columns (T-100, T-101, T-102), flash drums (V-100, V-100-2, V-101, V-101-2, V-102, V-103, V-104, V-105, V-106, V-107), valves (VLV-100, VLV-100-2, VLV-101, VLV-101-2, VLV-102, VLV-103, VLV-104, VLV-105, VLV-105-2, VLV-106), heat exchangers (E-100, E-100-2, E-101, E-102, E-103, E-104, E-105, E-105-2), make-ups (SET-1, SET-2), high-pressure pump (P-100)) for OLP deoxygenation in multistage countercurrent absorber columns using CO₂ as a solvent (raffinate 1 + CO₂ as the feed for the top stream of absorber T-102, raffinate 2 as the feed for the top stream of absorber T-101, and a CO₂ make-up as the feed for the bottom stream of absorber T-102 and of absorber T-101).

Table 2 shows the material (molar and mass flow rates) and energy balances (heat flow rates), fractions of gas phases, as well as the state conditions (T, P) for all the process streams for the simulation of the OLP deoxygenation process in multistage countercurrent absorber columns using CO₂ as a solvent, with Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015) as the simulator, expressed on a CO₂ basis, at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17; at 350 K, 140 bar, and (S/F) = 25; and at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 38.

Table 2. Material and energy balances and state conditions (T, P) for all the process streams for the simulation of the OLP deoxygenation process in multistage countercurrent absorber columns using CO₂ as a solvent, with Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015) as the simulator, expressed on a CO₂ basis, at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17; at 350 K, 140 bar, and (S/F) = 25; and at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 38.

Stream N ^o	$\omega_{i, Gas}$	T (°C)	p (Bar)	Molar Flow (kmol/h)	Mass Flow (kg/h)	Liquid Vol. Flow (m ³ /h)	Heat Flow (kcal/h)		Heat Flow (kcal/h)
PLO	0	60	140	0.5196	100	0.1214	−43,708.4	Q-100	1361.1
CO ₂	1	60	140	38.4232	1691	2.0578	−3,672,925.4	Q-101	19,905.9
1	1	147.94	140	20.0574	910.0584	1.1081	−1,872,017.7	Q-102	763.3
2	0.92522	77.78	140	18.8854	880.9416	1.0712	−1,794,358.8	Q-100-2	80.7
5	1	93.54	140	49.8952	2227.474	2.7105	−4,718,556.9	Q-103	154.0
6	0.93017	98.15	140	5.1121	243.186	0.2952	−483,682.8	Q-104	318.3
CO ₂ #2	1	77.78	140	36.1219	1589.718	1.9346	−3,431,362.5	Q-106	2496.4
3	1	21.64	40	49.1959	2165.239	2.6349	−4,652,389.5	Q-106-2	1843.5
4	0	21.64	40	0.6993	62.2349	7.56×10^{-3}	−66,167.4	Q-105	214.0
5-2	0.98598	21.64	40	49.8952	2227.474	2.7105	−4,718,556.9		
6-2	0.66532	−37.00	1.5	0.6993	62.2349	7.56×10^{-2}	−66,167.4		
7	0.69432	25	1.5	0.6993	62.2349	7.56×10^{-2}	−64,806.3		
8	1	25	1.5	0.4855	21.3767	2.60×10^{-2}	−45,671.2		
9	0	25	1.5	0.213767	40.8581	4.95×10^{-2}	−19,135.1		
10	0.98826	107.40	45	20.0574	910.0584	1.1081	−1,872,017.7		
11	1	35	45	19.4630	856.909	1.0428	−1,838,423.0		
12	0	35	45	0.5943	53.1494	6.53×10^{-2}	−53,500.6		
13	0.62478	−14.02	1.5	0.5943	53.1494	6.53×10^{-2}	−53,500.6		
14	1	25	1.5	0.3794	16.7190	2.03×10^{-2}	−35,684.9		
15	0	25	1.5	0.2149	36.4304	4.49×10^{-2}	−17,052.4		
17	0.97036	35	45	20.0574	910.0584	1.1081	−1,891,923.6		
18	0.63841	25	1.5	0.5943	53.1494	6.53×10^{-2}	−52,737.3		
3-2	1	46.09	50	4.8689	214.2947	0.2607	−459,529.9		
4-2	0	46.09	50	0.2432	28.8913	3.45×10^{-2}	−24,152.8		
5-3	0.95242	46.09	50	5.1121	243.186	0.2952	−483,682.8		
6-3	0.57602	18.04	1.5	0.2432	28.8913	3.45×10^{-2}	−24,152.8		
7-2	0.57774	25	1.5	0.2432	28.8913	3.45×10^{-2}	−24,072.1		
8-2	1	25	1.5	0.1405	6.1840	7.53×10^{-3}	−13,217.3		
9-2	0	25	1.5	0.1026	22.7073	2.70×10^{-2}	−10,854.8		
16	0	30.12	140	0.1026	22.7073	2.70×10^{-2}	−10,700.7		
19	0	60	140	0.1026	22.7073	2.70×10^{-2}	−10,382.4		
20	1	60	140	6.1480	270.5742	3.29×10^{-1}	−587,699.0		
21	1	72.81	140	4.1244	185.1077	2.25×10^{-1}	−392,745.7		
22	0.99080	60.39	140	2.1263	108.1738	0.1310	−204,486.5		
23	0.51057	25.12	60	2.1263	108.1738	0.1310	−204,486.5		
25	1	25.12	60	1.085	47.7824	5.81×10^{-2}	−103,080.1		
29	1	25	1.5	0.9589	42.2025	5.14×10^{-2}	−90,200.8		
30	0	25	1.5	8.18×10^{-2}	18.1888	2.16×10^{-2}	−8709.2		
27	0.68209	−82.52	1.5	1.0406	60.3913	7.29×10^{-2}	−101,406.4		
28	0.92143	25	1.5	1.0406	60.3913	7.29×10^{-2}	−98,910.0		

Table 2. Cont.

Stream N°	$\omega_{i, Gas}$	T (°C)	p (Bar)	Molar Flow (kmol/h)	Mass Flow (kg/h)	Liquid Vol. Flow (m ³ /h)	Heat Flow (kcal/h)	Heat Flow (kcal/h)
26	0	25.12	60	1.0406	60.3913	7.29×10^{-2}	−101,406.4	
27-2	0.84043	15.85	50	4.1244	185.1077	2.25×10^{-1}	−392,745.7	
28-2	0.97521	25	50	4.1244	185.1077	2.25×10^{-1}	−390,902.2	
24	1	25	50	4.0221	177.0208	2.15×10^{-1}	−380,896.7	
31	0	25	50	0.1022	8.0869	9.73×10^{-3}	−10,005.5	
32	0.79566	25	1.5	0.1022	8.0869	9.73×10^{-3}	−9791.4	
34	1	25	1.5	8.13×10^{-2}	3.5796	4.36×10^{-3}	−7650.9	
35	0	25	1.5	2.09×10^{-2}	4.5072	5.37×10^{-3}	−2140.5	
33	0.74861	−54.91	1.5	0.1022	8.0869	9.73×10^{-3}	−10,005.5	

In addition, Supplementary Tables S1–S3 provide detailed information on the process conditions, mass flow rates, gaseous fractions, recoveries of hydrocarbons and oxygenates in extract and raffinates, as well as the chemical composition, expressed on a solvent-free basis, of the hydrocarbons and oxygenates of OLP in the feed, top, and bottom streams of absorber columns T-100, T-102, and T-101 for the simulation of the OLP deoxygenation process in multistage countercurrent absorber columns using CO₂ as a solvent, with Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015) as the simulator, at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17; at 350 K, 140 bar, and (S/F) = 25; and at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 38.

Stream 1, leaving the top of absorber column T-100, rich in carbon dioxide in a supercritical state, with a gaseous phase solubility $y_{CO_2, OLP} = 0.9597$, which is very close to $y_{CO_2, Undecane} = 0.9518$ at 344.5 K and 13.4 MPa for the high-pressure phase equilibria of binary system n-undecane + CO₂ [62], flows through the expansion valve (VLV-102), causing not only a decrease in pressure and temperature, but also a phase change from a supercritical to a sub-critical gaseous state, making it possible to separate CO₂ in the gaseous state from organic liquid products. However, if the solubility of dissolved the OLP compounds in gaseous CO₂ is still low but not zero, due to high temperatures at the exit of expansion valve, a heat exchanger (E-101) is placed after the expansion valve to diminish the temperature, thus making it possible to complete the separation of gaseous CO₂ and the dissolved OLP compounds within the flash drum (V-102), since the solubility of dissolved OLP in CO₂ tends to zero. The bottom stream of the flash drum (V-102), rich in OLP compounds, still contains dissolved CO₂, thus making it necessary to insert another expansion valve (VLV-103) at the exit of the flash drum (V-102), causing a decrease in pressure and temperature. However, if the temperature is too low, then that may solidify the condensed OLP compounds, and so a second heat exchanger (E-102) should be placed after the expansion valve to supply thermal energy in order to increase the temperature, maintaining the OLP compounds in the liquid state, thus making it possible to complete the separation of gaseous CO₂ and the condensed OLP compounds within the flash drum (V-103), since the solubility of dissolved CO₂ in OLP tends to zero.

The OLP at the top stream of absorber column T-100, expressed on a solvent-free basis, obtained from bottom stream 15, after the separation and/or degassing of gaseous CO₂ in the flash drums V-102 and V-103, present as their chemical composition 96.95% (area.) hydrocarbons with 39.14% (area.) alkanes, 36.39% (area.) alkenes (olefins), and 21.42% (area.) naphthene, as well as 3.05% (area.) oxygenates. By comparing the composition of the OLP in stream 15 with that of a kerosene-like fraction, containing 93.63% (area.) hydrocarbons (42.62% alkanes, 24.89% alkenes, and 26.12% naphthene) and 6.37% (area.) oxygenates, obtained through the distillation of organic liquid products after the thermal catalytic cracking of dehydrated residual fat, oils, and grease (FOG) from grease traps at 450 °C, 1.0 atm, with 10% (wt.) Na₂CO₃, at a pilot scale [19], we see that the OLP fraction of the extract in bottom stream 15 of absorber column T-100 resembles the chemical

composition of kerosene, with lower levels of alkanes and oxygenates. In addition, the recovery of OLP, expressed on a solvent-free basis, obtained in bottom stream 15 was 36.65%, as shown in Table 3.

Table 3. Chemical composition, expressed on a solvent-free basis, of hydrocarbons and oxygenates of OLP in feed, top, and bottom streams of absorber columns T-100, T-102, and T-101 following the simulation of the OLP deoxygenation process in multistage countercurrent absorber columns using CO₂ as a solvent, with Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015) as the simulator, expressed on a CO₂ basis, at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17; at 350 K, 140 bar, and (S/F) = 25; and at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 38.

	Feed	Column 1		Column 2		Column 3	
(S/F)	-	17		38		25	
	OLP	Top	Bottom (RAF1)	Top	Bottom (RAF2)	Top	Bottom
Mass Flow (kg/h)	100	36.65	63.35	40.77	22.58	4.07	18.49
Mass fraction (CO ₂ -free basis)							
Hydrocarbons	0.8924	0.9695	0.8478	0.9278	0.7034	0.8385	0.6734
Alkanes	0.4193	0.3914	0.4354	0.4653	0.3815	0.4321	0.3701
Alkenes	0.2534	0.3639	0.1895	0.2175	0.1388	0.1389	0.1389
Naphthenes	0.2197	0.2142	0.2229	0.2449	0.1831	0.2674	0.1644
Oxygenates	0.1076	0.0305	0.1522	0.0722	0.2966	0.1615	0.3266
Carboxylic acids	0.0263	0.0052	0.0385	0.0147	0.0814	0.0354	0.0916
Alcohols	0.0351	0.0086	0.0505	0.0174	0.1102	0.0412	0.1255
Ketones	0.0462	0.0167	0.0632	0.0402	0.1049	0.0849	0.1094

Stream 2, leaving the bottom of absorber column T-100, rich in CO₂ dissolved in OLP, with a liquid phase solubility $x_{\text{CO}_2, \text{OLP}} = 0.9281$, which is very close to $x_{\text{CO}_2, \text{Undecane}} = 0.9161$ at 344.5 K and 13.4 MPa for the high-pressure phase equilibria of binary system n-undecane + CO₂ [62], enters the top of absorber column T-102 as partially acidified hydrocarbons, containing 84.78% (area.) hydrocarbons (43.54% alkanes, 18.95% alkenes, and 22.29% naphthene) and 15.22% (area.) oxygenates. Fresh CO₂, supplied as a make-up gas, enters the bottom of absorber column T-102 in order to achieve the solvent-to-feed ratio of (S/F) = 38. Stream 5, leaving the top of absorber column T-102, rich in carbon dioxide in the supercritical state, with a gaseous phase solubility $y_{\text{CO}_2, \text{OLP}} = 0.9817$, which is very close to $y_{\text{CO}_2, \text{Tetradecane}} = 0.9870$ at 344.5 K and 13.95 MPa for the high-pressure phase equilibria of binary system n-undecane + CO₂ [62], flows through the expansion valve (VLV-100), changing the state conditions ($T = 294.6$ K, $p = 40$ bar), causing a phase change from a supercritical to a gaseous state, making it possible to separate CO₂ in the gaseous state is there the reference citation from organic liquid products inside the flash drum (V-100). The bottom stream of the flash drum (V-100), rich in OLP compounds, still contains dissolved CO₂, thus making it necessary to insert another expansion valve (VLV-101) at the exit of the flash drum (V-100), causing a decrease in pressure and temperature ($T = 236.0$ K, $p = 1.5$ bar). In cases where a drastic decrease in the temperature takes place because of the Joule–Thomson effect, which may solidify the OLP compounds, a heat exchanger (E-100) is placed after the expansion valve to supply thermal energy to bring the temperature to ambient conditions ($T = 298$ K), thus making it possible to complete the separation of gaseous CO₂ and the dissolved OLP compounds within the flash drum (V-101), since the solubility of dissolved OLP in CO₂ tends to zero.

The OLP at the top stream of absorber column T-102, expressed on a solvent-free basis, obtained from bottom stream 9, after the separation and/or degassing of gaseous CO₂ in the flash drums V-100 and V-101, contains 92.78% (area.) hydrocarbons (46.53% alkanes, 21.75% alkenes, and 24.49% naphthene) and 7.22% (area.) oxygenates. By comparing the composition of OLP in stream 9 with that of a gasoline-like fraction containing 92.30%

(area.) hydrocarbons (21.52% alkanes, 37.51% alkenes, and 33.27% naphthene) and 7.70% (area.) oxygenates, obtained through the distillation of organic liquid products after the thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, with 20% (wt.) Na₂CO₃, at a pilot scale [69], we see that the OLP fraction of the extract in bottom stream 9 of absorber column T-102 resembles the chemical composition of gasoline, with lower levels of alkanes and oxygenates. In addition, the recovery of OLP, expressed on a solvent-free basis, obtained from bottom stream 9 was 40.77%, as shown in Table 3.

Stream 6, leaving the bottom of absorber column T-102, rich in dissolved CO₂ into OLP, with a liquid phase solubility $x_{\text{CO}_2, \text{OLP}} = 0.9072$, which is very close to $x_{\text{CO}_2, \text{Undecane}} = 0.9161$ at 344.5 K and 13.4 MPa for the high-pressure phase equilibria of binary system n-undecane + CO₂ [62], flows through the expansion valve (VLV-100-2), changing the state conditions, causing a phase change from a supercritical (T = 371 K, p = 140 bar) to a sub-critical gaseous state (T = 319 K, p = 50 bar), making it possible to separate CO₂ in the gaseous state from organic liquid products inside the flash drum (V-100-2). The bottom stream of the flash drum (V-100-2), rich in OLP compounds, still contains dissolved CO₂, thus making it necessary to insert another expansion valve (VLV-101-2) at the exit of the flash drum (V-100-2), causing a decrease in pressure (p = 1.5 bar) and temperature (T = 291 K). In order to bring the temperature to ambient conditions, a heat exchanger (E-100-2) is placed after the expansion valve to supply thermal energy, thus making it possible to complete the separation of gaseous CO₂ and the dissolved OLP compounds within the flash drum (V-101-2), since the solubility of dissolved OLP in CO₂ tends to zero. As the stream leaving the bottom of the flash drum (V-101-2) still contains large amounts of OLP compounds, a third absorber column is added to the flowsheet to deacidify the OLP compounds. Stream 9-2 is compressed with the help of a high-pressure pump (P-100) to bring the OLP to the state conditions of absorber column T-101 (T = 333 K, p = 140 bar). After the high-pressure pump, the state condition of stream 16 is 303 K and 140 bar, thus making it necessary to add a heat exchanger (E-103) to supply thermal energy to bring the temperature to 333 K. Stream 19 (T = 333 K, p = 140 bar) enters the top of absorber column T-101, while fresh CO₂ supplied as a make-up gas (SET-1) enters the bottom of absorber column T-101 at 333 K and 140 bar.

Stream 21, leaving the top of absorber column T-101, rich in CO₂ in the supercritical state, with a gaseous phase solubility $y_{\text{CO}_2, \text{OLP}} = 0.9869$, which is very close to $y_{\text{CO}_2, \text{Tetradecane}} = 0.9870$ at 344.5 K and 13.95 MPa for the high-pressure phase equilibria of binary system n-undecane + CO₂ [63], flows through the expansion valve (VLV-105-2), causing a phase change from a supercritical to a gaseous state, making it possible to separate CO₂ in the gaseous state from organic liquid products. If the temperature is lower than 298 K, a heat exchanger (E-105-2) is placed after the expansion valve to bring the temperature to 298 K, thus making the separation of gaseous CO₂ and the dissolved OLP compounds within the flash drum possible (V-106). If the bottom stream of the flash drum (V-106), rich in OLP compounds, still contains dissolved CO₂, it is necessary to insert another expansion valve (VLV-106) at the exit of the flash drum (V-106), causing a decrease in pressure and temperature. However, if the temperature is too low, then that may solidify the condensed OLP compounds, and a second heat exchanger (E-104) should be placed after the expansion valve (VLV-106) to supply thermal energy, in order to increase the temperature, maintaining the OLP compounds in the liquid state, thus making it possible to complete the separation of gaseous CO₂ and the condensed OLP compounds within the flash drum (V-107), since the solubility of dissolved CO₂ in OLP tends to zero.

Stream 22, leaving the bottom of absorber column T-101, rich in dissolved CO₂ into OLP, with a liquid phase solubility $x_{\text{CO}_2, \text{OLP}} = 0.9323$, which is very close to $x_{\text{CO}_2, \text{Undecane}} = 0.9161$ at 344.5 K and 13.4 MPa for the high-pressure phase equilibria of binary system n-undecane + CO₂ [62], flows through the expansion valve (VLV-104), causing a phase change from a supercritical (T = 333 K, p = 140.0 bar) to a gaseous state (T = 298 K, p = 60 bar), making it possible to separate CO₂ in the gaseous state from organic liquid products inside the flash drum (V-104). The bottom stream of the flash drum (V-104), rich in OLP compounds,

still contains dissolved CO₂, thus making it necessary to insert another expansion valve (VLV-105) at the exit of the flash drum (V-104), causing a decrease in pressure ($p = 1.5$ bar) and temperature ($T = 191.0$ K). In order to bring the temperature to ambient conditions, a heat exchanger (E-105) is placed after the expansion valve to supply thermal energy, thus making it possible to complete the separation of gaseous CO₂ and the dissolved OLP compounds within the flash drum (V-105), since the solubility of dissolved OLP in CO₂ tends to zero at 298 K and 1.5 bar. The simulated gas–liquid high-pressure equilibrium in the exit of absorber columns T-100, T-102, and T-101, given by the $y_{\text{CO}_2,\text{OLP}}$ and $x_{\text{CO}_2,\text{OLP}}$ of streams 1, 2, 3, 6, 21, and 22, are defined according to high-pressure equilibrium data for the binary pairs of OLP-compounds-*i* + CO₂ (*decane* + CO₂, *undecane* + CO₂, *tetradecane* + CO₂, *pentadecane* + CO₂, *hexadecane* + CO₂) described in the literature [61–65].

The OLP at the bottom stream of absorber column T-102, expressed on a solvent-free basis, obtained from bottom stream 9-2, after the separation and/or degassing of gaseous CO₂ in the flash drums V-100-2 and V-101-2, enriched on oxygenates, present as their composition 70.34% (area.) hydrocarbons (38.15% alkanes, 13.88% alkenes, and 18.31% naphthene) and 29.66% (area.) oxygenates, while stream 35 at the bottom flash drum (V-107), expressed on a solvent-free basis, contains 83.85% (area.) hydrocarbons and 16.15% (area.) oxygenates. Stream 30 at the bottom flash drum (V-105), expressed on a solvent-free basis, enriched in oxygenates, contains 67.34% (area.) hydrocarbons and 32.66% (area.) oxygenates. The recovery of OLP, expressed on a solvent-free basis, obtained from bottom stream 35 of the flash drum (V-107) was 4.07%, as shown in Table 3.

The simulated chemical composition of OLP in stream 15, expressed on a CO₂-free basis, shows a yield of 36.65% with 96.95% (wt.) hydrocarbons and 3.05% (wt.) oxygenates. A decrease in the oxygenate content in feed OLP could be observed from 10% (wt.), with 2.63% (wt.) carboxylic acids, to 3.05% (wt.) oxygenates, with 0.52% (wt.) carboxylic acids [59], showing that the fraction of carboxylic acids in OLP dissolved into SC-CO₂ was very low. This is according to high-pressure phase equilibrium data for the binary systems of palmitic acid + CO₂ [66,67], and oleic acid + CO₂ [68].

The simulated chemical composition of OLP in stream 9, expressed on a CO₂-free basis, shows a yield of 40.77% with 92.78% (wt.) hydrocarbons and 7.22% (wt.) oxygenates. A decrease in the oxygenate content in RAF1 could be observed from 15.22% (wt.), with 3.85% (wt.) carboxylic acids, to 7.22% (wt.) oxygenates, with 1.47% (wt.) carboxylic acids [59], showing that the fraction of carboxylic acids in OLP dissolved into SC-CO₂ was very low. This is according to high-pressure phase equilibrium data for the binary systems of palmitic acid + CO₂ [66,67] and oleic acid + CO₂ [68]. Finally, it can be observed in Table 3 that 81.49% (wt.) of feed OLP was recovered in the top streams of absorbers T-100, T-102, and T-101, showing that deacidified OLP have chemical compositions similar to kerosene-like fractions obtained through the distillation of organic liquid products after the thermal catalytic cracking of dehydrated residual fat, oils, and grease (FOG) from grease traps at 450 °C, 1.0 atm, with 10% (wt.) Na₂CO₃, at a pilot scale [19], and gasoline-like fractions obtained through the distillation of organic liquid products after the thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, with 20% (wt.) Na₂CO₃, at a pilot scale [69].

4. Conclusions

This work addresses a new flowsheet, consisting of three absorber columns, aiming to improve the deacidification of organic liquid products (OLP) in multistage countercurrent absorber/stripping columns using SC-CO₂ as a solvent, with the Aspen-Hysys system.

The algorithm, shown in sub-flowsheets I and II, describes in detail the procedures necessary to perform the simulation of OLP deacidification/deoxygenation, obtained through the thermal catalytic cracking of palm oil at 450 °C, 1.0 atm, with 10% (wt.) Na₂CO₃ as a catalyst, in multistage countercurrent absorber columns using SC-CO₂ as a solvent.

The simulation shows that 81.49% of OLP could be recovered and that the concentrations of hydrocarbons in the extracts of absorber-01 and absorber-02 were 96.95 and 92.78%

(wt.) on a solvent-free basis, while the bottom stream of absorber-03 was enriched in oxygenate compounds with concentrations up to 32.66% (wt.) on a solvent-free basis, showing that organic liquid products (OLP) was deacidified and SC-CO₂ was able to deacidify OLP and obtain fractions with lower olefin contents.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules27072211/s1>. Table S1: Process conditions, mass flow rates, gaseous fractions, and recoveries of hydrocarbons and oxygenates in extracts and raffinates, as well as chemical composition, expressed on a solvent-free basis, of hydrocarbons and oxygenates of OLP in feed, top, and bottom streams of absorber columns T-100 for the simulation of the OLP deoxygenation process in multistage countercurrent absorber columns using CO₂ as a solvent, with Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015) as the simulator, at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 17. Table S2: Process conditions, mass flow rates, gaseous fractions, and recoveries of hydrocarbons and oxygenates in extracts and raffinates, as well as chemical composition, expressed on a solvent-free basis, of hydrocarbons and oxygenates of OLP in feed, top, and bottom streams of absorber columns T-102 for the simulation of the OLP deoxygenation process in multistage countercurrent absorber columns using CO₂ as a solvent, with Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015) as the simulator, at 350 K, 140 bar, and (S/F) = 25. Table S3: Process conditions, mass flow rates, gaseous fractions, and recoveries of hydrocarbons and oxygenates in extracts and raffinates, as well as chemical composition, expressed on a solvent-free basis, of hydrocarbons and oxygenates of OLP in feed, top, and bottom streams of absorber columns T-101 for the simulation of the OLP deoxygenation process in multistage countercurrent absorber columns using CO₂ as a solvent, with Aspen-HYSYS 8.6 (Aspen One, 2015) as the simulator, at 333 K, 140 bar, and (S/F) = 38.

Author Contributions: The individual contributions of all the co-authors are provided as follows: M.R.d.S.J. contributed with formal analysis and writing—original draft preparation, E.C.C. contributed with formal analysis and writing—original draft preparation, M.P.d.S. contributed with computation of binary interaction parameters with Aspen-HYSYS and simulations, C.C.F. contributed with graphics and flowsheets, L.P.B. contributed with graphics and flowsheets, D.A.R.d.C. contributed with thermal-catalytic cracking experiments, M.C.S. contributed with thermal-catalytic cracking experiments, A.d.A.M. contributed with thermal-catalytic cracking experiments, S.A.P.d.M. contributed with OLP chemical composition calculations, S.D.J. contributed with OLP chemical analysis, L.E.P.B. contributed with experimental design, M.E.A. contributed with supervision, conceptualization, and data curation, and N.T.M. contributed with supervision, conceptualization, and data curation. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: I would like to acknowledge Gerd Brunner, former Head of Thermal Separation Process Institute at TUHH, for his marvelous contribution to the fractionation of liquid mixtures in countercurrent columns using supercritical carbon dioxide as a solvent.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Sample Availability: Not available.

References

1. Junming, X.; Jianchun, J.; Yunjuan, S.; Jie, C. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 9803–9806.
2. Taufiqurrahmi, N.; Bhatia, S. Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1087–1112. [[CrossRef](#)]
3. Buzetzi, E.; Sidorová, K.; Cvengrošová, Z.; Cvengroš, J. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 2041–2047. [[CrossRef](#)]
4. Buzetzi, E.; Sidorová, K.; Cvengrošová, Z.; Kaszonyi, A.; Cvengroš, J. The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 1623–1631. [[CrossRef](#)]
5. Yu, F.; Gao, L.; Wang, W.; Zhang, G.; Ji, J. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *104*, 325–329. [[CrossRef](#)]
6. Doronin, V.P.; Potapenko, O.V.; Lipin, P.V.; Sorokina, T.P. Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil. *Fuel* **2013**, *106*, 757–765. [[CrossRef](#)]

7. Mota, S.A.P.; Mancio, A.A.; Lhamas, D.E.L.; de Abreu, D.H.; da Silva, M.S.; Santos, W.G.d.; de Castro, D.A.R.; de Oliveira, R.M.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; et al. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *110*, 1–11. [CrossRef]
8. Mancio, A.A.; da Costa, K.M.B.; Ferreira, C.C.; Santos, M.C.; Lhamas, D.E.L.; da Mota, S.A.P.; Leão, R.A.C.; de Souza, R.O.M.A.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; et al. Process analysis of physicochemical properties and chemical composition of organic liquid products obtained by thermochemical conversion of palm oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *123*, 284–295. [CrossRef]
9. Mancio, A.A.; da Costa, K.M.B.; Ferreira, C.C.; Santos, M.C.; Lhamas, D.E.L.; da Mota, S.A.P.; Leão, R.A.C.; de Souza, R.O.M.A.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; et al. Thermal catalytic cracking of crude palm oil at pilot scale: Effect of the percentage of Na₂CO₃ on the quality of biofuels. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *91*, 32–43. [CrossRef]
10. Li, L.; Quan, K.; Xu, J.; Liu, F.; Liu, S.; Yu, S.; Xie, C.; Zhang, B.; Ge, X. Liquid Hydrocarbon Fuels from Catalytic Cracking of Waste Cooking Oils Using Basic Mesoporous Molecular Sieves K2O/Ba-MCM-41 as Catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1412–1416. [CrossRef]
11. Chang, W.H.; Tye, C.T. Catalytic Cracking of Used Palm Oil Using Composite Zeolite. *Malays. J. Anal. Sci.* **2013**, *17*, 176–184.
12. Weber, B.; Stadlbauer, E.A.; Eichenauer, S.; Frank, A.; Steffens, D.; Elmar, S.; Gerhard, S. Characterization of Alkanes and Olefins from Thermo-Chemical Conversion of Animal Fat. *J. Biobased Mater. Bioenergy* **2014**, *8*, 526–537. [CrossRef]
13. Eichenauer, S.; Weber, B.; Stadlbauer, E.A. Thermochemical Processing of Animal Fat and Meat and Bone Meal to Hydrocarbons based Fuels. In Proceedings of the ASME 2015, 9th International Conference on Energy Sustainability, San Diego, CA, USA, 28 June–2 July 2015; Paper No. ES2015-49197, V001T02A001. [CrossRef]
14. Weber, B.; Stadlbauer, E.A.; Stengl, S.; Hossain, M.; Frank, A.; Steffens, D.; Schlich, E.; Schilling, G. Production of hydrocarbons from fatty acids and animal fat in the presence of water and sodium carbonate. Reactor performance and fuel properties. *Fuel* **2012**, *94*, 262–269. [CrossRef]
15. Wang, S.; Guo, Z.; Cai, Q.; Guo, L. Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. *Biomass Bioenergy* **2012**, *45*, 138–143. [CrossRef]
16. Bielansky, P.; Weinert, A.; Schönberger, C.; Reichhold, A. Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking. *Biomass Convers. Biorefin.* **2012**, *2*, 53–61. [CrossRef]
17. Santos, M.C.; Lourenço, R.M.; de Abreu, D.H.; Pereira, A.M.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Almeida, H.S.; Mancio, A.A.; Lhamas, D.E.L.; da Mota, S.A.P.; et al. Gasoline-like hydrocarbons by catalytic cracking of soap phase residue of neutralization process of palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq). *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *71*, 106–119. [CrossRef]
18. da Silva Almeida, H.; Correa, O.A.; Eid, J.G.; Ribeiro, H.J.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Pereira, L.M.; de Andrade Mancio, A.; Santos, M.C.; da Silva Souza, J.A.; et al. Production of Biofuels by Thermal Catalytic Cracking of Scum from Grease Traps in Pilot Scale. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *118*, 20–33. [CrossRef]
19. da Silva Almeida, H.; Corrêa, O.A.; Eid, J.G.; Ribeiro, H.J.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Pereira, L.M.; de Andrade Mancio, A.; Santos, M.C.; da Mota, S.A.P.; et al. Performance of thermochemical conversion of fat, oils, and grease into kerosene-like hydrocarbons in different production scales. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *120*, 126–143. [CrossRef]
20. da Silva Almeida, H.; Corrêa, O.A.; Ferreira, C.C.; Ribeiro, H.J.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; de Andrade Mancio, A.; Santos, M.C.; da Mota, S.A.P.; da Silva Souza, J.A.; et al. Diesel-like hydrocarbon fuels by catalytic cracking of fats, oils, and grease (FOG) from grease traps. *J. Energy Inst.* **2016**, *90*, 337–354. [CrossRef]
21. Gómez, J.M.; Romero, M.D.; Callejo, V. Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels. *Catal. Today* **2013**, *218–219*, 143–147. [CrossRef]
22. Yan, S.; Dimaggio, C.; Wang, H.; Mohan, S.; Kim, M.; Yang, L.; Salley, S.O.; Ng, K.Y.S. Catalytic Conversion of Triglycerides to Liquid Biofuels Through Transesterification, Cracking, and Hydrotreatment Processes. *Curr. Catal.* **2012**, *1*, 41–51. [CrossRef]
23. Pankaj, K.K.; Desavath, V.N.; Deependra, T.; Raghuvir, S.; Mukesh, K.P.; Konathala, L.N.S.K.; Sharma, Y.K. Pyrolysis of *Jatropha Curcas* seed cake followed by optimization of liquid–liquid extraction procedure for the obtained bio-oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *118*, 202–224.
24. Mancio, A.D.A. Production, Fractionation and De-Acidification of Biofuels Obtained by Thermal Catalytic Cracking of Vegetable Oils. *Ph.D. Thesis*; Universidade Federal do Pará: Belém, Brazil, April 2015. Available online: <http://proderna.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/teses/Andreia.pdf> (accessed on 20 December 2021).
25. Ferreira, C.C.; Costa, E.C.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Mancio, A.A.; Santos, M.C.; Lhamas, D.E.L.; Mota, S.A.P.; Leão, A.C.; Duoisin, S.J.; et al. Deacidification of organic liquid products by fractional distillation in laboratory and pilot scales. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *127*, 468–489. [CrossRef]
26. Mancio, A.A.; Mota, S.A.P.; Ferreira, C.C.; Carvalho, T.U.S.; Neto, O.; Zamian, J.R.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; Machado, N.T. Separation and characterization of biofuels in the jet fuel and diesel fuel ranges by fractional distillation of organic liquid products. *Fuel* **2018**, *215*, 212–225. [CrossRef]
27. Guo, X.; Wang, S.; Guo, Z.; Liu, Q.; Luo, Z.; Cen, K. Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation. *Appl. Energy* **2010**, *87*, 2892–2898. [CrossRef]
28. Guo, Z.; Wang, S.; Gu, Y.; Xu, G.; Li, X.; Luo, Z. Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *76*, 52–57. [CrossRef]
29. Wang, Y.; Wang, S.; Leng, F.; Chen, J.; Zhu, L.; Luo, Z. Separation and characterization of pyrolytic lignins from the heavy fraction of bio-oil by molecular distillation. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *152*, 123–132. [CrossRef]

30. Christensen, E.D.; Chupka, G.M.; Luecke, J.; Smurthwaite, T.; Alleman, T.L.; Iisa, K.; Franz, J.A.; Elliott, D.C.; McCormick, R.L. Analysis of Oxygenated Compounds in Hydrotreated Biomass Fast Pyrolysis Oil Distillate Fractions. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 5462–5471. [[CrossRef](#)]
31. Zheng, J.-L.; Wie, Q. Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 1804–1810. [[CrossRef](#)]
32. Zhang, X.-S.; Yang, G.-X.; Jiang, H.; Liu, W.-J.; Ding, H.-S. Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1120. [[CrossRef](#)]
33. Elkasabi, Y.; Mullen, C.A.; Boateng, A.A. Distillation and Isolation of Commodity Chemicals from Bio-Oil Made by Tail-Gas Reactive Pyrolysis. *Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2042–2052. [[CrossRef](#)]
34. Wang, S.; Wang, Y.; Cai, Q.; Wang, X.; Jin, H.; Luo, Z. Multi-step separation of monophenols and pyrolytic lignins from the water-insoluble phase of bio-oil. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *122*, 248–255. [[CrossRef](#)]
35. Machado, N.T. Fractionation of PFAD-Compounds in Countercurrent Columns Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent. Ph.D. Thesis, TU-Hamburg, Harburg, Germany, 1998.
36. Brunner, G. Industrial Process Development Countercurrent Multistage Gas Extraction (SFE) Processes. *J. Supercrit. Fluids* **1998**, *13*, 283–301. [[CrossRef](#)]
37. Brunner, G. Counter-current separations. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *47*, 574–582. [[CrossRef](#)]
38. Danielski, L.; Brunner, G.; Schwanke, C.; Zetzl, C.; Hense, H.; Donoso, J.P.M. Deterpenation of mandarin (*Citrus reticulata*) peel by means of countercurrent multistage extraction adsorption/desorption with supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *44*, 315–324. [[CrossRef](#)]
39. Yasumoto, S.; Quitain, A.T.; Sasaki, M.; Iwai, H.; Tanaka, M.; Hoshino, M. Supercritical CO₂-mediated countercurrent separation of essential oil and seed oil. *J. Supercrit. Fluids* **2015**, *104*, 104–111. [[CrossRef](#)]
40. Cervo, E.G.; Kulkarni, S.U.; Thies, M.C. Isolating polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) oligomers via continuous, two-column supercritical extraction. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *66*, 120–128. [[CrossRef](#)]
41. Fornari, T.; Vázquez, L.; Torres, C.F.; Ibáñez, E.; Señoráns, F.J.; Reglero, G. Countercurrent supercritical fluid extraction of different lipid-type materials: Experimental and thermodynamic modeling. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *45*, 206–212. [[CrossRef](#)]
42. Vázquez, L.; Benavides-Hurtado, A.M.; Reglero, G.; Fornari, T.; Ibáñez, E.; Senorans, F.J. Deacidification of Olive Oil by Countercurrent Supercritical Carbon Dioxide Extraction: Experimental and Thermodynamic Modeling. *J. Food Eng.* **2009**, *90*, 463–470. [[CrossRef](#)]
43. Machado, N.T.; Brunner, G. Separation of Saturated and Unsaturated Fatty Acids from Palm Fatty Acids Distillates in Continuous Multistage Countercurrent Columns with Supercritical Carbon Dioxide as Solvent: A Process Design Methodology. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **1997**, *17*, 361–370. [[CrossRef](#)]
44. Brunner, G.; Machado, N.T. Process design methodology for fractionation of fatty acids from palm fatty acid distillates in countercurrent packed columns with supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *66*, 96–110. [[CrossRef](#)]
45. Vázquez, L.; Torres, C.F.; Fornari, T.; Senorans, F.J.; Reglero, G. Recovery of Squalene from Vegetable Oil Sources Using Countercurrent Supercritical Carbon Dioxide Extraction. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *40*, 59–66. [[CrossRef](#)]
46. Bejarano, A.; del Valle, J.M. Countercurrent fractionation of aqueous apple aroma constituents using supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2017**, *120*, 266–274. [[CrossRef](#)]
47. Fernandes, J.; Ruivo, R.; Simões, P. Dynamic model of a supercritical fluid extraction plant. *AIChE J.* **2007**, *53*, 752–763. [[CrossRef](#)]
48. Fernandes, J.; Mota, J.P.B.; Simões, P. Non-isothermal dynamic model of a supercritical fluid extraction packed column. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *41*, 20–30. [[CrossRef](#)]
49. Bejarano, A.; Simões, P.C.; del Valle, J.M. Fractionation technologies for liquid mixtures using dense carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2016**, *107*, 321–348. [[CrossRef](#)]
50. Moricet, M. Simulierung von Gasextraktion in Bodenkolonnen am Beispiel der Abtrennung von Monoglycerid aus Einen Ölsäureglyceridgemisch Sowie der Freien Fettsäure aus Palmöl. Ph.D. Thesis, Universität Erlagen, Nürnberg, Germany, 1982.
51. Simoes, P.C.; Brunner, G. Multicomponent phase equilibria of an extra-virgin olive oil in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **1996**, *9*, 75–81. [[CrossRef](#)]
52. Mendes, M.F.; Uller, A.M.C.; Pessoa, F.L.P. Simulation and Thermodynamic Modeling of The Extraction of Tocopherol from a Synthetic Mixture of Tocopherol, Squalene and CO₂. *Braz. J. Chem. Eng.* **2000**, *17*, 761–770. [[CrossRef](#)]
53. Mendes, M.F.; Pellegrini, F.L.P.; Uller, A.M.C. Study of the Phase Equilibrium between carbon dioxide and the deodorizer distillate of the soybean oil. *Chem. Eng. Trans.* **2002**, *2*, 351–356.
54. Benvenuti, F.; Gironi, F.; Lamberti, L. Supercritical Deterpenation of Lemon Essential Oil, Experimental Data and Simulation of Semicontinuous Extraction Process. *J. Supercrit. Fluids* **2001**, *20*, 29–44. [[CrossRef](#)]
55. De Moraes, E.B.; Alvarez, M.E.T.; Maciel, M.R.W.; Filho, R.M. Simulation and optimization of a supercritical extraction process for recovering provitamin A. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2006**, *132*, 1041–1050.
56. Fernandes, J.B.; Lisboa, P.F.; Mota, J.P.B.; Simões, P.C. Modelling and simulation of a complete supercritical fluid extraction plant with countercurrent fractionation column. *Sep. Sci. Technol.* **2011**, *46*, 2088–2098. [[CrossRef](#)]
57. Pieck, C.A.; Crampon, C.; Charton, F.; Badens, E. Multi-scale experimental study and modeling of the supercritical fractionation process. *J. Supercrit. Fluids* **2015**, *105*, 158–169. [[CrossRef](#)]

58. Da Silva, H.V. Modelagem e Simulação do Fracionamento de Correntes Líquidas de Produtos Naturais em Colunas em Contracorrente Usando Dióxido de Carbono Supercrítico. *Master's Thesis*; Universidade Federal do Pará: Belém-Pará, Brazil, 2011. Available online: <http://ppgeq.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/Hermann%20da%20Silva%20Vargens.pdf> (accessed on 20 December 2021).
59. Costa, E.C.; Ferreira, C.C.; dos Santos, A.L.B.; da Silva Vargens, H.; Menezes, E.G.O.; Cunha, V.M.B.; da Silva, M.P.; Mâncio, A.A.; Machado, N.T.; Araújo, M.E. Process simulation of organic liquid products fractionation in countercurrent multistage columns using CO₂ as solvent with Aspen-HYSYS. *J. Supercrit. Fluids* **2018**, *140*, 101–115. [[CrossRef](#)]
60. Costa, E.C.; de Silva, W.; Menezes, E.G.O.; da Silva, M.P.; Cunha, V.M.B.; de Andrade Mâncio, A.; Santos, M.C.; da Mota, S.A.P.; Araújo, M.E.; Machado, N.T. Simulation of Organic Liquid Products Deoxygenation by Multistage Countercurrent Absorber/Stripping Using CO₂ as Solvent with Aspen-HYSYS: Thermodynamic Data Basis and EOS Modeling. *Molecules* **2021**, *26*, 4382. [[CrossRef](#)]
61. Jimenez-Gallegos, R.; Galicia-Luna, L.A.; Elizalde-Solis, O. Experimental vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + octane and carbon dioxide + decane systems. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1624–1628. [[CrossRef](#)]
62. Camacho-Camacho, L.E.; Galicia-Luna, L.A.; Elizalde-Solis, O.; Martinez-Ramirez, Z. New isothermal vapor-liquid equilibria for the CO₂ + n-nonane, and CO₂ + n-undecane systems. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *259*, 45–50. [[CrossRef](#)]
63. Gasem, K.A.M.; Dickson, K.B.; Dulcamara, P.B.; Nagarajan, N.; Robinson, R.L.J. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for CO₂ + hydrocarbon systems, CO₂ + n-Tetradecane. *J. Chem. Eng. Data* **1989**, *32*, 191–195. [[CrossRef](#)]
64. Secuianu, C.; Feroiu, V.; Geană, D. Phase behavior for the carbon dioxide + Npentadecane binary system. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4255–4259. [[CrossRef](#)]
65. D'Souza, R.; Patrick, J.R.; Teja, A.S. High-pressure phase equilibria in the carbon dioxide-n-hexadecane and carbon dioxide-water systems. *Can. J. Chem. Eng.* **1988**, *66*, 319. [[CrossRef](#)]
66. Yau, J.S.; Chiang, Y.Y.; Shy, D.S.; Tsai, F.N. Solubilities of carbon dioxide in carboxylic acids under high pressures. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1992**, *25*, 544–548. [[CrossRef](#)]
67. Bharath, R.; Inomata, H.; Adschiri, T.; Arai, K. Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria* **1992**, *81*, 307–320. [[CrossRef](#)]
68. Bharath, R.; Yamane, S.; Inomata, H.; Adschiri, T.; Arai, K. Phase Equilibria of Supercritical CO₂-Fatty oil Component Binary Systems. *Fluid Phase Equilibria* **1993**, *83*, 183–192. [[CrossRef](#)]
69. Mâncio, A.A.; da Mota, S.A.P.; Borges, L.E.P.; Machado, N.T. Obtaining of green gasoline by fractional distillation of organic liquid products from the thermal-catalytic cracking using different percentages of catalyst. *Sci. Plena* **2017**, *13*, 012711. [[CrossRef](#)]

Referências

- [1] JIMENEZ-GALLEGOS, R.; GALICIA-LUNA, L. A.; ELIZALDE-SOLIS, O. Experimental vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + octane and carbon dioxide + decane systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 51, n. 5, p. 1624–1628, 2006.
- [2] CAMACHO-CAMACHO, L. E. et al. New isothermal vapor-liquid equilibria for the CO₂ + n-nonane, and CO₂ + n-undecane systems. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 259, n. 1, p. 45–50, 2007.
- [3] GASEM, K. et al. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 5. carbon dioxide + n-tetradecane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 34, n. 2, p. 191–195, 1989.
- [4] SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANĂ, D. Phase behavior for the carbon dioxide + N-pentadecane binary system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 55, n. 10, p. 4255–4259, 2010.
- [5] D'SOUZA, R.; PATRICK, J. R.; TEJA, A. S. High pressure phase equilibria in the carbon dioxide-n-hexadecane and carbon dioxide—water systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 66, n. 2, p. 319–323, 1988.
- [6] YAU, J.-S. et al. Solubilities of carbon dioxide in carboxylic acids under high pressures. *Journal of chemical engineering of Japan*, The Society of Chemical Engineers, Japan, v. 25, n. 5, p. 544–548, 1992.
- [7] BHARATH, R. et al. Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 81, p. 307–320, 1992.
- [8] BHARATH, R. et al. Phase equilibria of supercritical CO₂-fatty oil component binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 83, p. 183–192, 1993.
- [9] COSTA, E. C. et al. Process simulation of organic liquid products fractionation in countercurrent multistage columns using CO₂ as solvent with Aspen-Hysys. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 140, p. 101–115, 2018.
- [10] NOLFI, G. D. V.; GALLUCCI, K.; ROSSI, L. Green diesel production by catalytic hydrodeoxygenation of vegetables oils. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, MDPI, v. 18, n. 24, p. 13041, 2021.
- [11] XU, J. et al. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. *Bioresource Technology*, Elsevier, v. 101, n. 24, p. 9803–9806, 2010.
- [12] LI, L. et al. Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of waste cooking oils using basic mesoporous molecular sieves k2o/ba-mcm-41 as catalysts. *ACS*

- Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 1, n. 11, p. 1412–1416, 2013.
- [13] WEBER, B. et al. Characterization of alkanes and α -olefins from the thermo-chemical conversion of animal fat. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, American Scientific Publishers, v. 8, n. 5, p. 526–537, 2014.
- [14] SANTOS, M. et al. Gasoline-like hydrocarbons by catalytic cracking of soap phase residue of neutralization process of palm oil (*elaeis guineensis jacq*). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Elsevier, v. 71, p. 106–119, 2017.
- [15] BUZETZKI, E. et al. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, v. 92, n. 10, p. 2041–2047, 2011.
- [16] MÂNCIO, A. et al. Thermal catalytic cracking of crude palm oil at pilot scale: Effect of the percentage of Na_2CO_3 on the quality of biofuels. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 91, p. 32–43, 2016.
- [17] WEBER, B. et al. Production of hydrocarbons from fatty acids and animal fat in the presence of water and sodium carbonate: Reactor performance and fuel properties. *Fuel*, Elsevier, v. 94, p. 262–269, 2012.
- [18] CHANG, W.; TYE, C. et al. Catalytic cracking of used palm oil using composite zeolite. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 17, n. 1, p. 176–184, 2013.
- [19] GÓMEZ, J. M.; ROMERO, M. D.; CALLEJO, V. Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels. *Catalysis today*, Elsevier, v. 218, p. 143–147, 2013.
- [20] ALMEIDA, H. da S. et al. Diesel-like hydrocarbon fuels by catalytic cracking of fat, oils, and grease (fog) from grease traps. *Journal of the Energy Institute*, Elsevier, v. 90, n. 3, p. 337–354, 2017.
- [21] HOANG, A. T. et al. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, v. 223, p. 106997, 2021.
- [22] ALMEIDA, H. d. S. *Produção de biocombustíveis via craqueamento térmico-catalítico de resíduos sólidos de caixas de gordura com carbonato de sódio e lama vermelha ativada termicamente*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, Brasil, 2015.
- [23] SUBRAMANIAM, Y.; MASRON, T. A. The impact of economic globalization on biofuel in developing countries. *Energy Conversion and Management: X*, Elsevier, v. 10, p. 100064, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590174520300362>>.
- [24] MALODE, S. J. et al. Recent advances and viability in biofuel production. *Energy Conversion and Management: X*, Elsevier, v. 10, p. 100070, 2021.
- [25] FOMO, G.; MADZIMBAMUTO, T. N.; OJUMU, T. V. Applications of nonconventional green extraction technologies in process industries: Challenges, limitations and perspectives. *Sustainability*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 13, p. 5244, 2020.

- [26] IRANI, M. et al. Biomass fractionation using emerging technologies. *Fermentation Processes: Emerging and Conventional Technologies*, Wiley Online Library, p. 145–169, 2021.
- [27] AHMAD, T. et al. Supercritical fluid extraction: A review. *J. Biol. Chem. Chron*, v. 5, p. 114–122, 2019.
- [28] GHASEM, N. M. *Modeling and simulation of chemical process systems*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2019. 504 p. ISBN 978-0-2037-0508-7.
- [29] ROSSETTI, M. D. *Simulation modeling and Arena*. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2015. 744 p. ISBN 978-1-118-60791-6.
- [30] MANAN, Z. A.; ZAHEDI, G.; MUSTAPA, A. N. *Modeling, Simulation, and Optimization of Supercritical and Subcritical Fluid Extraction Processes*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2021. 288 p. ISBN 9781118460177.
- [31] COSTA, E. C. *Modelagem e simulação do fracionamento de óleos vegetais e do produto líquido orgânico do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma em colunas multiestágios em contracorrente*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará, Pará, Brasil, 2016.
- [32] MAPA. *Diagnóstico da produção sustentável da palma de óleo*. Brasília, Brasil: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2018. ISBN 978-85-7991-098-2.
- [33] Engineering ToolBox. *Carbon Dioxide – Thermophysical Properties*. 2018. Disponível em: <https://www.engineeringtoolbox.com/CO2-carbon-dioxide-properties-d_2017.html>. Acesso em: 02 ago. 2021.
- [34] ROCHA DE CASTRO, D. A. et al. Production of Fuel-Like Fractions by Fractional Distillation of Bio-Oil from Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) Seeds Pyrolysis. *Energies*, MDPI AG, v. 14, n. 13, p. 3713, 2021.
- [35] ZHANG, X. et al. Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis. *Scientific reports*, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2013.
- [36] ÖZÇİMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. *Renewable Energy*, Elsevier, v. 35, n. 6, p. 1319–1324, 2010.
- [37] ADJAYE, J. D.; SHARMA, R. K.; BAKHSHI, N. N. Characterization and stability analysis of wood-derived bio-oil. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, v. 31, n. 3, p. 241–256, 1992.
- [38] ZACCHI, P. et al. Countercurrent de-acidification of vegetable oils using supercritical CO₂: Holdup and RTD experiments. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 45, n. 2, p. 238–244, 2008.
- [39] KUPPUSAMY, S. et al. *Total petroleum hydrocarbons: environmental fate, toxicity, and remediation*. Switzerland: Springer, 2020. ISBN 978-3-030-24035-6.

- [40] KAISER, M. J. et al. *Petroleum refining: Technology, economics, and markets*. [S.l.]: CRC Press, 2019.
- [41] SANTOS, M. C. *Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará, Pará, Brasil, 2015.
- [42] AMARAL, L. V. et al. Effects of gasoline composition on engine performance, exhaust gases and operational costs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 135, p. 110196, 2021.
- [43] SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. *Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia*. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. v. 200.
- [44] SOBARSAN, G. A.; NURYOTO, N.; JAYANUDIN, J. Article review: Comparison of octane booster additive for gasoline. *Teknika: Jurnal Sains dan Teknologi*, v. 17, n. 2, p. 150–157, 2021.
- [45] KUMAR, T. et al. Review of alternative fuel initiatives for leaded aviation gasoline (avgas) replacement. *Chemical Engineering Transactions*, v. 63, p. 175–180, 2018.
- [46] SPEIGHT, J. G. *The refinery of the future*. 2. ed. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2020. ISBN 978-0-12-816994-0.
- [47] DIOHA, I. J. et al. Comparative studies of ethanol and kerosene fuels and cook stove performance. *Journal Natural Sciences Research*, Citeseer, v. 2, n. 6, p. 34–39, 2012.
- [48] KANIAPAN, S. et al. The utilisation of palm oil and oil palm residues and the related challenges as a sustainable alternative in biofuel, bioenergy, and transportation sector: A review. *Sustainability*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 6, p. 3110, 2021.
- [49] GOMIERO, T. Are biofuels an effective and viable energy strategy for industrialized societies? a reasoned overview of potentials and limits. *Sustainability*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 7, p. 8491–8521, 2015.
- [50] GRACIA, I. et al. Modelling of the phase behaviour for vegetable oils at supercritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 48, n. 3, p. 189–194, 2009.
- [51] GUNSTONE, F. D. *The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses*. Boca Raton: CRC Press, 2004. ISBN 0-8493-2373-8.
- [52] JÚNIOR, G. P. *Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustíveis alternativos: Análise do desempenho e do processo de combustão no motor diesel*. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) — Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR), Curitiba, PR, 2002.
- [53] NDIAYE, P. M. et al. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. *The Journal of supercritical fluids*, Elsevier, v. 37, n. 1, p. 29–37, 2006.

- [54] LAI, O.-M.; TAN, C.-P.; AKOH, C. C. *Palm oil: production, processing, characterization, and uses*. Maryland: AOCS Press, 2015. (5). ISBN 978-0-9818936-9-3.
- [55] TAN, C.-H. et al. Extraction and physicochemical properties of low free fatty acid crude palm oil. *Food Chemistry*, Elsevier, v. 113, n. 2, p. 645–650, 2009.
- [56] SETIAWATI, U. et al. *Crossing in Oil Palm: A Manual*. Boston: CABI, 2018. (Techniques in plantation science 1). ISBN 978-1-78639-592-4.
- [57] DE SOUSA, C. d. F. M. Projetos de desenvolvimento para a Amazônia e a expansão da dendeicultura. *Papers do NAEA*, v. 28, n. 1, 2019.
- [58] BRAZILIO, M. et al. O dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.)-Revisão. *Bioenergia em Revista: Diálogos (ISSN: 2236-9171)*, v. 2, n. 1, p. 27–45, 2012.
- [59] MÂNCIO, A. de A. *Produção, fracionamento e desacidificação de biocombustíveis obtidos via craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará, Pará, Brasil, 2015.
- [60] YAN, S. et al. Catalytic conversion of triglycerides to liquid biofuels through transesterification, cracking, and hydrotreatment processes. *Current catalysis*, Bentham Science Publishers, v. 1, n. 1, p. 41–51, 2012.
- [61] CHEW, T. L.; BHATIA, S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 100, n. 9, p. 2540–2545, 2009.
- [62] DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, Elsevier, v. 88, n. 1, p. 17–28, 2011.
- [63] GRACA, I. et al. Bio-oils upgrading for second generation biofuels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 52, n. 1, p. 275–287, 2013.
- [64] WIGGERS, V. et al. Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality. *Fuel*, Elsevier, v. 107, p. 601–608, 2013.
- [65] XU, J. et al. Biofuel production from catalytic cracking of triglyceride materials followed by an esterification reaction in a scale-up reactor. *Energy & fuels*, ACS Publications, v. 27, n. 1, p. 255–261, 2013.
- [66] SANG, O. Y. Biofuel production from catalytic cracking of palm oil. *Energy Sources*, Taylor & Francis, v. 25, n. 9, p. 859–869, 2003.
- [67] TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 64, n. 1-3, p. 95–107, 2003.
- [68] TWAIQ, F. A.; ZABIDI, N. A.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 38, n. 9, p. 3230–3237, 1999.

- [69] TWAIQ, F. A.; MOHAMAD, A.; BHATIA, S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, v. 85, n. 11, p. 1283–1300, 2004.
- [70] TWAIQ, F. A. et al. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, v. 84, n. 1-3, p. 105–120, 2003.
- [71] SISWANTO, D. Y. et al. Gasoline production from palm oil via catalytic cracking using MCM-41: determination of optimum condition. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 3, n. 6, p. 42–46, 2008.
- [72] MÂNCIO, A. et al. Process analysis of physicochemical properties and chemical composition of organic liquid products obtained by thermochemical conversion of palm oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 123, p. 284–295, 2017.
- [73] MOTA, S. D. et al. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 110, p. 1–11, 2014.
- [74] FOGLER, H. S. *Essentials of Chemical Reaction Engineering*. 2nd. ed. Boston: Prentice Hall, 2018. ISBN 978-0-13-466389-0.
- [75] DA MOTA, S. A. P. *Craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará, Pará, Brasil, 2013.
- [76] DANDIK, L.; AKSOY, H. Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor. *Renewable Energy*, Elsevier, v. 16, n. 1-4, p. 1007–1010, 1999.
- [77] MARTIN, J. N. *Systems engineering guidebook: A process for developing systems and products*. Boca Raton, Florida: CRC press, 1996. ISBN 0-8493-7837-0.
- [78] GMEHLING, J. et al. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. 2nd. ed. , Completely Revised and Enlarged Edition. Weinheim, Germany: Wiley-Vch, 2019. ISBN 978-3-527-80945-5.
- [79] FRANCO, I. C. Modelagem e Simulação: Processos Químicos: Notas de Aula Inovadoras. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 7, n. 4, p. 01–51, 2021.
- [80] VAQUERIZO, L.; COCERO, M. J. CFD–Aspen Plus interconnection method. Improving thermodynamic modeling in computational fluid dynamic simulations. *Computers & Chemical Engineering*, Elsevier, v. 113, p. 152–161, 2018.
- [81] Willie Chan. *AspenTech Journey Over the Past 40 Years*. 2021. Disponível em: <<https://www.aspentech.com/en/resources/blog/aspentech-journey-over-the-past-40-years>>. Acesso em: 18 jun. 2022.

- [82] MACHADO, N. T. *Fractionation of PFAD-compounds in countercurrent columns using supercritical carbon dioxide as solvent, 1994-1998*. Tese (Doutorado) — Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH), Institute of Thermal Separation Processes, Hamburg, Germany, 1998.
- [83] <[HTTPS://COMMONS.WIKIMEDIA.ORG/WIKI/USER:CMGLEE](https://commons.wikimedia.org/wiki/user:cmglee)>. *Comparison carbon dioxide water phase diagrams - PT*. 2016. Disponível em: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e7/Comparison_carbon_dioxide_water_phase_diagrams_-_PT.svg/2560px-Comparison_carbon_dioxide_water_phase_diagrams_-_PT.svg.png>. Acesso em: 02 ago. 2021.
- [84] BRUNNER, G. Stofftrennung mit ueberkritischen gasen (gasextraktion). *Chemie Ingenieur Technik*, Wiley Online Library, v. 59, n. 1, p. 12–22, 1987.
- [85] TIEGS, C. et al. Separation of multicomponent mixtures of fatty acid ethyl esters from fishoil by countercurrent SFE. In: ELSEVIER. *Process Technology Proceedings*. [S.l.], 1996. v. 12, p. 291–296.
- [86] RIHA, V.; BRUNNER, G. Phase equilibrium of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *The Journal of supercritical fluids*, Elsevier, v. 15, n. 1, p. 33–50, 1999.
- [87] SIMÕES, P.; BRUNNER, G. Multicomponent phase equilibria of an extra-virgin olive oil in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 9, n. 2, p. 75–81, 1996.
- [88] KRISHNAMURTHY, R.; TAYLOR, R. Simulation of packed distillation and absorption columns. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, ACS Publications, v. 24, n. 3, p. 513–524, 1985.
- [89] KHALEDI, R.; BISHNOI, P. A method for steady-state simulation of multistage three-phase separation columns. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 44, n. 17, p. 6845–6855, 2005.
- [90] BANSAL, S.; MANJARE, S. D. Theoretical investigation on the performance of multicomponent distillation column for the separation of hydrocarbon mixture using inside out approach. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 7, n. 4, p. 282–288, 2016.
- [91] BOSTON, J.; JR, S. S. A new class of solution methods for multicomponent, multistage separation processes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 52, n. 1, p. 52–63, 1974.
- [92] BRUNNER, G. Counter-current separations. *The journal of supercritical fluids*, Elsevier, v. 47, n. 3, p. 574–582, 2009.
- [93] DANIELSKI, L. et al. Deterpenation of mandarin (*Citrus reticulata*) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/desorption with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 44, n. 3, p. 315–324, 2008.

- [94] RIHA, V.; BRUNNER, G. Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 17, n. 1, p. 55–64, 2000.
- [95] CERVO, E. G.; KULKARNI, S. U.; THIES, M. C. Isolating polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) oligomers via continuous, two-column supercritical extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 66, p. 120–128, 2012.
- [96] SIMÓ, C. et al. Analysis of antioxidants from orange juice obtained by countercurrent supercritical fluid extraction, using micellar electrokinetic chromatography and reverse-phase liquid chromatography. *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 50, n. 23, p. 6648–6652, 2002.
- [97] VÁZQUEZ, L. et al. Deacidification of olive oil by countercurrent supercritical carbon dioxide extraction: Experimental and thermodynamic modeling. *Journal of Food Engineering*, Elsevier, v. 90, n. 4, p. 463–470, 2009.
- [98] BRUNNER, G.; MACHADO, N. Process design methodology for fractionation of fatty acids from palm fatty acid distillates in countercurrent packed columns with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 66, p. 96–110, 2012.
- [99] VÁZQUEZ, L. et al. Recovery of squalene from vegetable oil sources using countercurrent supercritical carbon dioxide extraction. *The Journal of supercritical fluids*, Elsevier, v. 40, n. 1, p. 59–66, 2007.
- [100] SEÑORÁNS, F. J. et al. Optimization of countercurrent supercritical fluid extraction conditions for spirits fractionation. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 21, n. 1, p. 41–49, 2001.
- [101] BUDICH, M.; BRUNNER, G. Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions. *The Journal of supercritical fluids*, Elsevier, v. 25, n. 1, p. 45–55, 2003.
- [102] BEJARANO, A.; VALLE, J. M. del. Countercurrent fractionation of aqueous apple aroma constituents using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 120, p. 266–274, 2017.
- [103] VÁZQUEZ, L. et al. Supercritical carbon dioxide fractionation of nonesterified alkoxyglycerols obtained from shark liver oil. *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 56, n. 3, p. 1078–1083, 2008.
- [104] BEJARANO, A.; SIMÕES, P. C.; VALLE, J. M. del. Fractionation technologies for liquid mixtures using dense carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 107, p. 321–348, 2016.
- [105] MORICET, M. *Simulierung von Gasextraktion in Bodenkolumnen am Beispiel der Abtrennung von Monoglycerid aus einem Ölsäureglyceridgemisch sowie der freien Fettsäure aus Palmöl*. Tese (Doutorado) — Uitgever niet vastgesteld, 1982.
- [106] MENDES, M.; ULLER, A.; PESSOA, F. Simulation and thermodynamic modeling of the extraction of tocopherol from a synthetic mixture of tocopherol, squalene and CO₂. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, SciELO Brasil, v. 17, p. 761–770, 2000.

- [107] BENVENUTI, F.; GIRONI, F.; LAMBERTI, L. Supercritical deterpenation of lemon essential oil, experimental data and simulation of the semicontinuous extraction process. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 20, n. 1, p. 29–44, 2001.
- [108] MORAES, E. B. de et al. Simulation and optimization of a supercritical extraction process for recovering provitamin A. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Springer, v. 132, n. 1, p. 1041–1050, 2006.
- [109] FERNANDES, J.; RUIVO, R.; SIMOES, P. Dynamic model of a supercritical fluid extraction plant. *AIChE journal*, Wiley Online Library, v. 53, n. 4, p. 825–837, 2007.
- [110] FERNANDES, J. et al. Non-isothermal dynamic model of a supercritical fluid extraction packed column. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 41, n. 1, p. 20–30, 2007.
- [111] FORNARI, T. et al. Countercurrent supercritical fluid extraction of different lipid-type materials: experimental and thermodynamic modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, v. 45, n. 2, p. 206–212, 2008.
- [112] FERNANDES, J. B. et al. Modelling and simulation of a complete supercritical fluid extraction plant with countercurrent fractionation column. *Separation Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 46, n. 13, p. 2088–2098, 2011.
- [113] PIECK, C. A. et al. Multi-scale experimental study and modeling of the supercritical fractionation process. *The Journal of supercritical fluids*, Elsevier, v. 105, p. 158–169, 2015.
- [114] COSTA, E. C. et al. Simulation of organic liquid products deoxygenation by multistage countercurrent absorber/stripping using CO₂ as solvent with Aspen-HYSYS: Thermodynamic data basis and EOS modeling. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 26, n. 14, p. 4382, 2021.
- [115] DEITERS, U. K. Remarks on publications dealing with equations of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier Science BV, Amsterdam, Netherlands, v. 161, n. 1, p. 205–205, 1999.
- [116] LOMBARD, J. E. *Thermodynamic modelling of hydrocarbon-chains and light-weight supercritical solvents*. Tese (Doutorado) — Stellenbosch: Stellenbosch University, 2015.
- [117] ORBEY, H.; SANDLER, S. I. *Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules*. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 1998. ISBN 0-521-62027-9.
- [118] WAALS, J. D. van der. On the continuity of the gases and liquid state. *Doctoral Dissertation, Leiden University*, 1873.
- [119] REDLICH, O.; KWONG, J. N. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949.

- [120] TERRON, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*. São Paulo, Brasil: Manole, 2009. ISBN 978-8520420829.
- [121] SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical engineering science*, Elsevier, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.
- [122] PITZER, K. S. et al. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization1. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 77, n. 13, p. 3433–3440, 1955.
- [123] ELLIOTT, J. R.; LIRA, C. T. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 2nd. ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2012. ISBN 978-0136068549.
- [124] MATHIAS, P. M. A versatile phase equilibrium equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, ACS Publications, v. 22, n. 3, p. 385–391, 1983.
- [125] ABBOTT, M. M. Cubic equations of state. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 19, n. 3, p. 596–601, 1973.
- [126] PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, ACS Publications, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- [127] FULLER, G. G. A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, ACS Publications, v. 15, n. 4, p. 254–257, 1976.
- [128] SCHMIDT, G.; WENZEL, H. A modified van der Waals type equation of state. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 35, n. 7, p. 1503–1512, 1980.
- [129] HARMENS, A.; KNAPP, H. Three-parameter cubic equation of state for normal substances. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, ACS Publications, v. 19, n. 3, p. 291–294, 1980.
- [130] PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 37, n. 3, p. 463–473, 1982.
- [131] ADACHI, Y.; LU, B. C.-Y.; SUGIE, H. A four-parameter equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 11, n. 1, p. 29–48, 1983.
- [132] TREBBLE, M.; BISHNOI, P. Development of a new four-parameter cubic equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 35, n. 1-3, p. 1–18, 1987.
- [133] CISMONTI, M.; MOLLERUP, J. Development and application of a three-parameter RK–PR equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 232, n. 1-2, p. 74–89, 2005.
- [134] VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, 2003.

- [135] MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 13, p. 91–108, 1983.
- [136] STRYJEK, R.; VERA, J. PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The canadian journal of chemical engineering*, Wiley Online Library, v. 64, n. 2, p. 323–333, 1986.
- [137] BOSTON, J.; MATHIAS, P. Phase equilibria in a third-generation process simulator. In: DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHES APPARATEWESEN GREAT NECK, NY. *Proceedings of the 2nd international conference on phase equilibria and fluid properties in the chemical process industries*. [S.l.], 1980. p. 823–849.
- [138] MELHEM, G. A.; SAINI, R.; GOODWIN, B. M. A modified Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 47, n. 2-3, p. 189–237, 1989.
- [139] TWU, C. H. et al. A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 69, p. 33–50, 1991.
- [140] GASEM, K. et al. A modified temperature dependence for the Peng–Robinson equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 181, n. 1-2, p. 113–125, 2001.
- [141] POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O’CONNELL, J. P. *Properties of gases and liquids*. 5th. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2001. ISBN 0-07-149999-7.
- [142] PANAGIOTOPOULOS, A.; REID, R. New mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric systems. In: . [S.l.]: ACS Publications, 1986.
- [143] SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H. Extension of UNIFAC to high pressures and temperatures by the use of a cubic equation of state. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 28, n. 7, p. 1049–1055, 1989.
- [144] ADACHI, Y.; SUGIE, H. A new mixing rule—modified conventional mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 103–118, 1986.
- [145] MATHIAS, P. M.; KLOTZ, H. C.; PRAUSNITZ, J. M. Equation-of-state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 67, p. 31–44, 1991.
- [146] COUTINHO, J. A.; KONTOGEOORGIS, G. M.; STENBY, E. H. Binary interaction parameters for nonpolar systems with cubic equations of state: a theoretical approach 1. CO₂/hydrocarbons using SRK equation of state. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 102, n. 1, p. 31–60, 1994.
- [147] PRIVAT, R.; JAUBERT, J.-N. Thermodynamic models for the prediction of petroleum-fluid phase behaviour. *Crude Oil Emulsions-Composition Stability and Characterization*, InTech Rijeka, Croatia, p. 71–106, 2012.
- [148] STRYJEK, R. Correlation and prediction of VLE data for n-alkane mixtures. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 56, p. 141–152, 1990.

- [149] GAO, G. et al. A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state: binary light hydrocarbon systems. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 74, p. 85–93, 1992.
- [150] KORDAS, A. et al. A generalized correlation for the interaction coefficients of CO₂—hydrocarbon binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 93, p. 141–166, 1994.
- [151] YAWS, C. L. *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*. New York, NY: William Andrew, 2008. ISBN 978-0-8155-1596-8.
- [152] BOUBLÍK, T.; FRIED, V.; HÁLA, E. *The vapour pressures of pure substances*. 2nd. ed. New York, NY: Elsevier Science, 1984.
- [153] MAHER, K.; BRESSLER, D. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 98, n. 12, p. 2351–2368, 2007.
- [154] ALENCAR, J.; ALVES, P.; CRAVEIRO, A. Pyrolysis of tropical vegetable oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, ACS Publications, v. 31, n. 6, p. 1268–1270, 1983.
- [155] LIMA, D. G. et al. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 71, n. 2, p. 987–996, 2004.
- [156] PRADO, C. M.; FILHO, N. R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 86, n. 2, p. 338–347, 2009.
- [157] CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 40, n. 10, p. 1697–1710, 1994.
- [158] MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 183, p. 183–208, 2001.
- [159] JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*, Taylor & Francis, v. 57, n. 1-6, p. 233–243, 1987.
- [160] MARRERO-MOREJÓN, J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E. Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions. *AIChE journal*, Wiley Online Library, v. 45, n. 3, p. 615–621, 1999.
- [161] CONSTANTINOU, L.; GANI, R.; O'CONNELL, J. P. Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 103, n. 1, p. 11–22, 1995.
- [162] HAN, B.; PENG, D.-Y. A group-contribution correlation for predicting the acentric factors of organic compounds. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 71, n. 2, p. 332–334, 1993.

-
- [163] ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. Improving phase equilibrium calculation with the Peng–Robinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO₂ systems. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 169, n. 1, p. 49–64, 2000.
- [164] VETERE, A. Predicting the vapor pressures of pure compounds by using the wagner equation. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 62, n. 1-2, p. 1–10, 1991.
- [165] WAGNER, Z. Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl propanoate system at pressures from 2 to 9 MPa and temperatures from 303 to 323 K. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 112, n. 1, p. 125–129, 1995.