

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA
E INFORMÁTICA INDUSTRIAL

ELTON JOEL VENDRAMIN

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ANÁLISE DO PROCESSO
DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL BRASILEIRO

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ELTON JOEL VENDRAMIN

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ANÁLISE DO PROCESSO
DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL BRASILEIRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Informática Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Lüders

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo K. Lenzi

CURITIBA

2010

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UTFPR – Campus Curitiba

V453m	<p>Vendramin, Elton Joel</p> <p>Modelagem, simulação e análise do processo de produção do biodiesel brasileiro / Elton Joel Vendramin. – 2010.</p> <p>117 f. : il. ; 30 cm</p> <p>Orientador: Ricardo Lüders Co-orientador: Marcelo K. Lenzi</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Área de Concentração: Informática Industrial, Curitiba, 2010</p> <p>Bibliografia: f. 112-17</p> <p>1. Biodiesel. 2. Óleos vegetais como combustível. 3. Biodiesel – Simulação por computador. 4. Simulação (Computadores). 5. Biocombustíveis. 6. Informática industrial. I. Lüders, Ricardo, orient. II. Lenzi, Marcelo K., co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Área de Concentração em Informática Industrial. IV. Título.</p> <p>CDD 621.3</p>
-------	--

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial

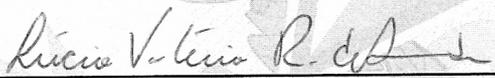
Título da Dissertação N° 522:

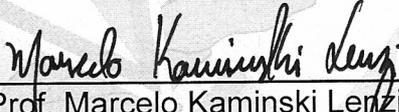
“Modelagem, Simulação e Análise do Processo de Produção do Biodiesel Brasileiro”

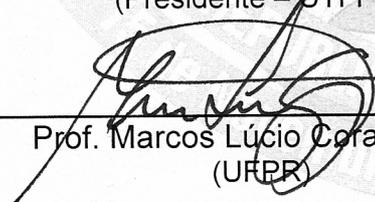
por

Elton Joel Vendramin

Esta dissertação foi apresentada, às 14h do dia 31 de março de 2010, como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM CIÊNCIAS – Área de Concentração: Informática Industrial, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – CPGEI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Curitiba. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores:


Prof^a. Lúcia Valéria Ramos de Arruda, Dr^a.
(Presidente – UTFPR)


Prof. Marcelo Kaminski Lenzi, Dr.
(UFPR)


Prof. Marcos Lúcio Corazza, Dr.
(UFPR)

Visto da coordenação:


Prof. Dr. Humberto Remígio Gamba
(Coordenador do CPGEI)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar todos os dias da minha vida.

Ao Prof. Dr. Ricardo Lüders e ao Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, pela paciência, dedicação e profissionalismo na orientação deste trabalho.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP - e da Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP - por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCT (PRH10-UTFPR).

A todos os professores e colegas do Laboratório de Automação e Sistemas de Controle Avançado (LASCA), pela convivência, discussões e momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza e à Prof^{ca}. Dr^a. Lúcia Valéria Ramos de Arruda por examinar este trabalho e por aceitar participar da banca.

Aos meus pais, aos quais devo toda a minha vida, meus irmãos e minha família, pela grande amizade, apoio e paciência.

E a todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

RESUMO

VENDRAMIN, Elton. Modelagem, Simulação e Análise do Processo de Produção do Biodiesel Brasileiro. 117 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um modelo de simulação do processo de produção do biodiesel adequado à realidade brasileira, a qual possui os óleos de soja e algodão como principais matérias-primas. Estes óleos puros ou em misturas são modelados neste trabalho segundo uma expansão da composição em ácidos graxos de cada óleo vegetal, considerando triglicerídeos idealizados com cadeias laterais diferenciadas. Estes compostos são caracterizados na simulação a partir de propriedades fundamentais, como o ponto de ebulição, peso molecular, densidade e temperatura, pressão e volume críticos. Algumas delas possuem valores tabelados, enquanto outras foram estimadas pelo método de contribuição de grupos de Ambrose. O modelo é capaz de estimar propriedades do combustível final, tais como densidade, viscosidade e índice de iodo. Estes resultados foram verificados com dados experimentais obtidos da literatura. Além disso, dois fluxogramas do processo de produção do biodiesel foram modelados em estado estacionário, segundo os equipamentos responsáveis pela purificação e recuperação do biodiesel. No primeiro caso, propõe-se uma lavagem com água e uma coluna de destilação a vácuo. No segundo caso, tem-se um tanque horizontal, que representa um decantador, e novamente uma coluna de destilação a vácuo. Nos dois casos, os reagentes são bombeados para um reator contínuo, onde ocorre a conversão em biodiesel e glicerol. Esta conversão foi abordada de duas maneiras: usando uma conversão fixa em 95% e outra com a utilização de dados cinéticos da literatura capazes de descrever a conversão em função da concentração de reagentes e da temperatura da reação. Os resultados obtidos mostram o rendimento do processo em massa de biodiesel produzido para diferentes composições de matéria-prima. A partir destes resultados uma análise econômica preliminar é apresentada. Além disso, uma análise da integração energética é apresentada para o fluxograma de processo do segundo caso. Usando a análise “pinch”, os níveis de utilidades são calculados e uma rede de trocadores de calor é proposta.

Palavras-chave: Modelagem de Processo. Simulação computacional. Biocombustível. Integração Energética.

ABSTRACT

VENDRAMIN, Elton. Modeling, Simulation and Analysis of a Processing Plant for Brazilian Biodiesel. 117 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

This work presents a simulation model for a biodiesel processing plant that fits the Brazilian case which utilizes soybean and cottonseed oils as major feedstocks. These pure oils or blends are modeled in this work according to a fatty acid expansion for each vegetable oil by considering abstract triglycerides with differentiated side chains. These components are characterized in the simulation by fundamental properties such as boiling point, molecular weight, density and critical temperature, pressure and volume. Some of them have reference values in the literature while others were estimated by Ambrose's group contribution method. In addition, two process flowcharts were modeled in steady state by using two different equipments for biodiesel downstream processing. In the first case, water washing and vacuum distillation columns are proposed. In the second case, there is a horizontal tank that represents a decantation unit followed by a vacuum distillation column. In both cases, reagents are fed to a continuous reactor where biodiesel plus glycerol conversion occurs. This conversion was modeled by using two different approaches. The first one considers a 95% fixed conversion while the second one uses kinetic data to describe the conversion as a function concentration of reagents and temperature. The obtained results show the process efficiency for different feedstock compositions which are then used to accomplish a preliminary economic analysis. In addition, a process integration analysis is presented for the second process flowchart by using the pinch analysis. In this case, utility levels are calculated and a heat exchanger network is proposed.

Keywords: Process Modeling. Computational Simulation. Biofuel. Process Integration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Preço do barril de petróleo tipo Brent	13
Figura 2.1	Reação genérica de transesterificação para a produção de biodiesel	22
Figura 2.2	Etapas da reação de transesterificação	23
Figura 2.3	Reação de saponificação de ácidos graxos livres	25
Figura 3.1	Triglicerídeo genérico, com cadeias laterais R_1 , R_2 e R_3	33
Figura 3.2	Estrutura dos triglicerídeos	38
Figura 4.1	Fluxograma utilizado para o processo de produção do biodiesel	51
Figura 4.2	Fluxograma do processo produtivo para o Caso A.	57
Figura 4.3	Rendimento do caso A (reações de conversão)	61
Figura 4.4	Rendimento do caso A (reações cinéticas)	63
Figura 4.5	Fluxograma do processo produtivo do caso B	67
Figura 4.6	Rendimento do caso B (reações de conversão)	70
Figura 4.7	Rendimento do caso B (reações cinéticas)	71
Figura 5.1	Trocador de calor de casco e tubos	80
Figura 5.2	Detalhe da alocação dos fluidos no trocador de calor	80
Figura 5.3	Exemplo de curva composta e dados que podem ser retirados	85
Figura 5.4	Exemplo de grande curva composta	86
Figura 5.5	Exemplo de diagrama de cascata	87
Figura 5.6	Exemplo de problema de limiar	88
Figura 5.7	Curva composta para a produção de biodiesel	92
Figura 5.8	Curva composta para a produção de biodiesel, considerando utilidades	93
Figura 5.9	Curva composta deslocada para a produção de biodiesel	94
Figura 5.10	Aplicação do <i>problem table</i>	95
Figura 5.11	Diagrama de cascata inicial	96
Figura 5.12	Diagrama de cascata final	96
Figura 5.13	Grande curva composta para o problema do biodiesel	97
Figura 5.14	Diagrama de grade inicial	98
Figura 5.15	Diagrama de grade e valores de taxa de capacidade calorífica (CP) das correntes	102
Figura 5.16	Diagrama de grade com integração heurística	103
Figura 5.17	Fluxograma do processo produtivo do Caso B, considerando a integração.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Produção de cereais, leguminosas e oleaginosas no Brasil - Safras 2008 e 2009	15
Tabela 3.1	Composição das fontes utilizadas na produção de biodiesel a partir dos ácidos graxos	33
Tabela 3.2	Propriedades tabeladas dos triglicerídeos	37
Tabela 3.3	Contribuição de cada grupo para as propriedades críticas, segundo o método de Ambrose	39
Tabela 3.4	Propriedades estimadas dos triglicerídeos	40
Tabela 3.5	Propriedades de metil-ésteres presentes no biodiesel	48
Tabela 4.1	Preço de compostos utilizados no processo (dados de novembro/2009)	52
Tabela 4.2	Composição em massa de óleos vegetais criados no HYSYS	53
Tabela 4.3	Propriedades de óleos vegetais (valores obtidos pelo HYSYS e da literatura)	53
Tabela 4.4	Composição em massa de diferentes tipos de biodiesel utilizados na verificação	54
Tabela 4.5	Propriedades do biodiesel (valores obtidos pelo HYSYS e da literatura)	54
Tabela 4.6	Vazões das entradas e saídas do modelo	55
Tabela 4.7	Significado das diversas correntes do caso A.	58
Tabela 4.8	Propriedades das diversas correntes do caso A.	59
Tabela 4.9	Composição das diversas correntes do caso A.	59
Tabela 4.10	Diferentes composições da alimentação de óleo vegetal	61
Tabela 4.11	Propriedades do biodiesel, considerando conversão fixa (Caso A)	62
Tabela 4.12	Propriedades do biodiesel, considerando reações cinéticas (Caso A)	63
Tabela 4.13	Valor agregado para as alimentações do caso A	64
Tabela 4.14	Consumo de utilidades no caso A	66
Tabela 4.15	Significado das diversas correntes do caso B	68
Tabela 4.16	Propriedades das diversas correntes do caso B	68
Tabela 4.17	Composição das diversas correntes do caso B	69
Tabela 4.18	Propriedades do biodiesel, considerando conversão fixa (Caso B)	71
Tabela 4.19	Propriedades do biodiesel, considerando reações cinéticas (Caso B)	72
Tabela 4.20	Valor agregado para as alimentações do caso B	73
Tabela 4.21	Novos preços do óleo de algodão e a % de variação comparada ao preço antigo	74
Tabela 4.22	Consumo de utilidades do caso B	74
Tabela 5.1	Propriedades das utilidades utilizadas no modelo	90
Tabela 5.2	Dados retirados do modelo do HYSYS	91
Tabela 5.3	Dados utilizados no projeto do trocador T1	98

Tabela 5.4	Dados utilizados no projeto do trocador T2	101
Tabela 5.5	Dados utilizados no projeto do trocador T3	101
Tabela 5.6	Dados utilizados no projeto do trocador T4	101
Tabela 5.7	Consumo de utilidades na situação B, considerando a rede de trocadores de calor	106

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 O PANORAMA ENERGÉTICO BRASILEIRO	11
1.2 OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES	15
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	16
2 O BIODIESEL	18
2.1 INTRODUÇÃO	18
2.2 MATÉRIAS-PRIMAS	19
2.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	21
2.4 TRANSESTERIFICAÇÃO	22
2.4.1 Álcool	24
2.4.2 Catalisador	25
2.4.3 Produção	26
2.4.4 Purificação ou <i>downstream</i>	27
2.5 PROPRIEDADES DO BIODIESEL	28
2.6 ESTOCAGEM, ESTABILIDADE E TEMPO DE VIDA	30
2.7 CONCLUSÃO	30
3 MODELO DE SIMULAÇÃO DO PROCESSO	32
3.1 INTRODUÇÃO	32
3.2 MODELAGEM COM O ASPENTECH HYSYS	35
3.2.1 Inserção de componentes	36
3.2.2 Seleção do pacote de fluido (<i>fluid package</i>)	40
3.2.3 Inserção de reações	41
3.2.4 Caso de simulação (<i>simulation case</i>)	44
3.3 ESTIMAÇÃO DE PROPRIEDADES DO BIODIESEL	46
3.3.1 Densidade	46
3.3.2 Viscosidade	46
3.3.3 Índice de iodo	48
3.4 CONCLUSÃO	48
4 SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	50
4.1 INTRODUÇÃO	50
4.2 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	50
4.2.1 Verificação do modelo	52
4.3 CASO A	56
4.3.1 Conversões	60
4.3.2 Análise econômica	64
4.3.3 Consumo de utilidades	65
4.4 CASO B	66
4.4.1 Conversões	69
4.4.2 Análise econômica	72
4.4.3 Consumo de utilidades	74
4.5 COMPARAÇÕES DOS CASOS A E B	75

4.6	CONCLUSÃO	75
5	INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA	78
5.1	INTRODUÇÃO	78
5.2	REVISÃO SOBRE TRANSFERÊNCIA DE CALOR	79
5.3	ANÁLISE <i>PINCH</i>	83
5.4	REDE DE TROCADORES DE CALOR	88
5.4.1	Alocação de linhas	89
5.4.2	Utilidades	90
5.5	APLICAÇÃO PARA O CASO B	91
5.5.1	Curvas compostas do caso do biodiesel	91
5.5.2	Utilização do algoritmo <i>Problem Table</i>	94
5.5.3	Rede atual de trocadores de calor	97
5.5.4	Proposta de uma nova rede de trocadores de calor	102
5.6	CONCLUSÃO	107
6	CONCLUSÕES	108
6.1	TRABALHOS FUTUROS	109
	REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

1.1 O PANORAMA ENERGÉTICO BRASILEIRO

Dados apresentados no Balanço Energético Nacional (BEN) de 2008 (que leva em consideração o ano base de 2007) apontam que o petróleo e seus derivados lideram a oferta interna de energia com aproximadamente 36,4%, seguidos dos produtos da cana-de-açúcar (15,9%), de fontes hidráulicas e eletricidade (14,9%), e da lenha e carvão vegetal (12%) (MME, 2008).

Mundialmente, segundo Borba (2007), a oferta energética é liderada pelo petróleo com 35%, seguido do gás natural (25%) e das fontes renováveis (11%).

Os dados apresentados permitem concluir que a matriz energética estabelecida, tanto localmente quanto globalmente, utiliza principalmente as fontes não-renováveis e mais poluentes. Além disso, a taxa de consumo já supera a de descobertas de novas reservas e cada vez mais se pensa no fim do óleo “fácil e barato” (HIRSCH, 2006). A descoberta de novas reservas na camada do pré-sal, estimadas em aproximadamente 100 bilhões de barris equivalentes, poderia colocar o Brasil como um dos dez maiores produtores de petróleo do mundo. A profundidade desses poços é superior a 7000 metros de profundidade, o que apresenta diversos novos desafios tecnológicos (FOLHA DE SÃO PAULO, 2009).

Outro comentário pertinente aos números do Balanço Energético é que, no Brasil, as fontes renováveis e de biomassa somadas superam as fontes fósseis, o que põe nosso país em um patamar destacado, como um dos países que mais utilizam energia de biomassa.

No balanço energético de 2007, a cana e seus derivados foram considerados o grande destaque, pois a produção de etanol foi de 388,7 mil barris/dia, o que representou um aumento de 26% em relação a 2006 (MME, 2008).

Em função deste cenário, faz-se necessário o desenvolvimento e a implementação de novas tecnologias oriundas dos mais variados campos, que visam à sustentação e complementação da matriz, de maneira direta ou indireta. Os biocombustíveis, como o etanol e

o biodiesel, vêm se mostrando alternativas técnica e economicamente viáveis para complementar a demanda energética, com a vantagem de serem obtidos de fontes renováveis e limpas.

Além disso, pesquisas buscam novos processos economicamente atrativos, capazes de produzir tecnologias limpas e renováveis, ou ainda a capacidade de ampliar rendimentos de processos atuais, uma vez que governos como o dos Estados Unidos da América já estipulam metas cada vez mais elevadas para a eficiência de geração de energia (HARGREAVES, 2009). Esta tendência também é observada na União Europeia, através de uma política conhecida por “20-20-20”: reduzir 20% das emissões de gases estufa (eventualmente, até 30%) e aumentar para 20% a participação de energias renováveis, na data limite de 2020 (*COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES*, 2008).

Realizar pesquisas e estudos em biocombustíveis apresenta três principais motivações: estratégica, ambiental e econômica.

A motivação estratégica baseia-se na disponibilidade petróleo X biocombustíveis. Com a recente crise financeira mundial, observou-se uma violenta oscilação no preço do barril de petróleo. Para exemplificar, utiliza-se o óleo cru tipo Brent, que é a referência dos diferentes óleos extraídos dos mares Nórdicos. Como pode ser observado na Figura 1.1, o preço que chegou a aproximadamente US\$140,00 em julho de 2008, esteve na faixa de US\$70,00 em agosto de 2009, segundo dados do Departamento Energético dos EUA (*ENERGY INFORMATION ADMINISTRATOR*, 2009). Preços elevados levam a uma queda na demanda, que por sua vez leva a uma queda nos preços. A tendência é que no futuro o preço volte a subir, devido à recuperação da economia e, em um longo prazo, ao esgotamento dos poços, que estão cada vez mais profundos e de difícil exploração.

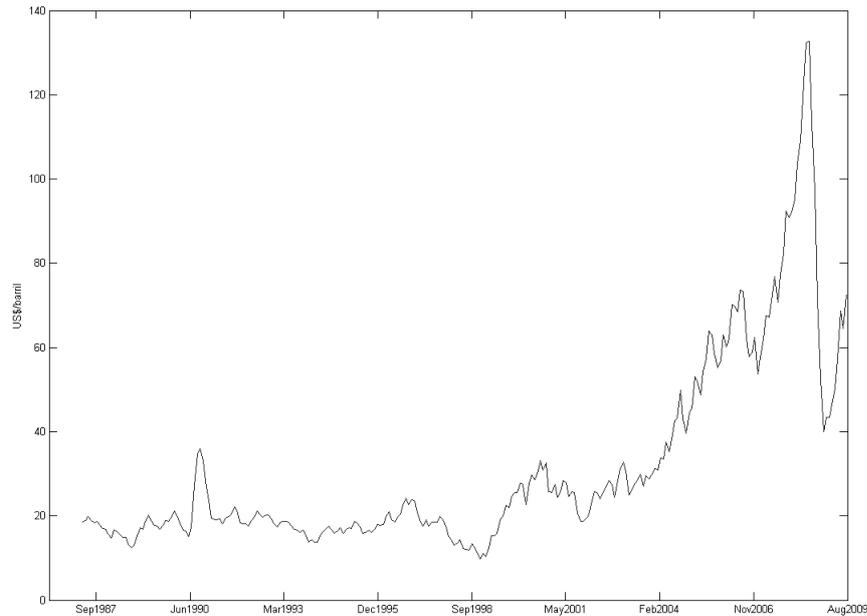


Figura 1.1: Preço do barril de petróleo tipo Brent

Os biocombustíveis possuem grande importância ambiental, pois sabe-se que os gases produzidos na combustão de combustíveis derivados do petróleo são responsáveis diretos pelo aquecimento global, uma vez que participam do fenômeno conhecido como “bomba de carbono”: a emissão rápida de compostos orgânicos (gerados em motores de automóveis ou indústrias, por exemplo) é maior do que a absorção por plantas e microorganismos. Já a utilização de biocombustíveis contribui para a mitigação das mudanças climáticas, pois eles são praticamente neutros neste balanço de carbono: os gases emitidos na queima de etanol ou biodiesel já foram, de certa forma, derivados do carbono presente na atmosfera.

Isto foi comprovado em um estudo do Departamento Energético dos EUA (SHEEHAN et al., 1998). Os autores concluem que o biodiesel produz 3,20 unidades de energia para cada unidade de energia fóssil consumida em seu ciclo de vida, enquanto que o diesel de petróleo produz 0,83. Para efeitos de comparação, o etanol da cana-de-açúcar produz 8,00 unidades e o de milho apenas 1,30 (BOURNE JR., 2007).

As emissões de um motor de carga pesada utilizando B20 (mistura contendo 20% de biodiesel e 80% de petrodiesel) foram 21% menor para hidrocarbonetos, 11% menor para o monóxido de carbono, e 10% menor para o material particulado, enquanto que somente as emissões de óxido nítrico foram 2% maior, comparando com a queima de diesel convencional (KNOTHE et al., 2006). E ainda, o biodiesel não possui em sua composição hidrocarbonetos aromáticos, metais pesados ou enxofre (CANDEIA, 2008). Compostos liberados na queima de sulfuros contribuem para a geração de chuvas cada vez mais ácidas.

Já na questão econômica, o desenvolvimento e diversidade do mercado de biodiesel permitirá a ampliação do parque industrial no Brasil e, com isso, é esperado um aumento na geração de empregos e conseqüentemente maior inclusão social. Esta geração pode ser direta, no campo ou em usinas, ou através das diversas empresas de apoio de equipamentos agrícolas ou de insumos industriais.

Uma das iniciativas de apoio do governo é o chamado Selo Combustível Social, que é um conjunto de medidas oferecido a empresas produtoras de biodiesel que ofereçam garantia de compra de matéria-prima de agricultores familiares a preços pré-estabelecidos, bem como assistência e capacitação técnica aos produtores. Dentre as medidas estão melhores condições de financiamento, direito a participação em leilões e isenção total ou parcial de impostos (MDA, 2006).

Com a adoção de misturas de 5% de biodiesel no diesel convencional (B5), autorizada pela ANP em 1º de janeiro de 2010, a tendência é que a demanda por este produto aumente cada vez mais, o que revela a importância das novas plantas e projetos em biodiesel. Em setembro de 2009, a capacidade instalada no Brasil já era de aproximadamente 12.000 m³/dia (ANP, 2009a).

A Petrobras, maior empresa brasileira do ramo de energia, já investiu aproximadamente R\$227 milhões em três usinas, instaladas em Candeias (BA), Quixadá (CE) e Montes Claros (MG), que juntas possuem capacidade de 171 milhões de litros de biodiesel por ano (PETROBRAS, 2008). Além destas, em novembro de 2009, a Petrobras Biocombustível adquiriu 50% da participação da usina BSBIOS em Marialva (PR), que deve entrar em operação no segundo trimestre de 2010 (PETROBRAS BIOCMBUSTÍVEL, 2009).

Outra motivação para a pesquisa e estudo de biocombustíveis e outras formas de agroenergia, é que o Brasil é um grande produtor de matérias primas para este setor. A Tabela 1.1 mostra números da safra 2008 e algumas estimativas para a safra 2009 (tomando como base os meses de janeiro e fevereiro) (IBGE, 2009):

Vale destacar da Tabela 1.1, os expressivos números da cana-de-açúcar e de soja, insumos básicos da indústria do álcool e biodiesel, que reforçam a grande capacidade produtiva brasileira de biocombustíveis.

Tabela 1.1: Produção de cereais, leguminosas e oleaginosas no Brasil - Safras 2008 e 2009

Produtos Agrícolas	Produção (em toneladas)	
	Safra 2008 (Obtida)	Safra 2009 (Esperada)
Algodão Herbáceo (caroço)	3.995.095	3.308.516
Amendoim (em casca)	296.910	290.109
Arroz (em casca)	12.114.486	12.557.679
Feijão (em grão)	3.407.906	3.785.456
Mamona (baga)	119.147	115.644
Milho (em grão)	58.740.765	51.288.360
Soja (em grão)	59.920.262	57.593.978
Cana de Açúcar	653.181.799	660.659.297
Girassol (em grão)	144.601	150.918
Sorgo (em grão)	1.973.697	1.775.058
Trigo (em grão)	6.030.600	5.096.708

1.2 OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES

Este trabalho possui como objetivo principal o desenvolvimento de um modelo de simulação no *software* Aspentech HYSYS, embasado em dados experimentais retirados da literatura. A produção de biodiesel considerada é a transesterificação de óleos vegetais, catalisada por base e operando em estado estacionário.

Os óleos vegetais e gorduras animais são constituídos principalmente por triglicerídeos, que são moléculas grandes e formadas por glicerol ligado a três outras moléculas de ácidos graxos (ácidos orgânicos que possuem uma cadeia longa e não-ramificada). Na simulação proposta, os óleos vegetais serão adicionados segundo os ácidos graxos que o compõem.

Para efeitos de simplificação, os óleos vegetais do modelo são assumidos como sendo já processados e refinados, apresentando teores otimizados de água e ácidos graxos livres (ou seja, que não estão na forma de triglicerídeos). Estes componentes induzem reações paralelas e indesejadas, explicadas na revisão bibliográfica. Deste modo, estas reações são desconsideradas no modelo.

Mais especificamente, os objetivos podem ser divididos em:

Caracterização do óleo como uma mistura de triglicerídeos

Conforme será detalhado na revisão bibliográfica, óleos diferentes possuem diferentes composições em triglicerídeos. A composição de óleos em ácidos graxos pode ser obtida facilmente em artigos, por exemplo, em Ma e Hanna (1999), e então esta composição é expandida para triglicerídeos idealizados, que incorporam os ácidos graxos em cadeias laterais iguais. Por exemplo, assume-se que todo o ácido oléico está presente na forma de

trioleína, um triglicerídeo que possui três cadeias laterais deste ácido. Algumas propriedades destes triglicerídeos foram retiradas da literatura, e as que não estão disponíveis foram estimadas a partir de informações da estrutura da molécula. Esta representação gera novas composições das correntes de produtos e também diferentes comportamentos dos equipamentos, em comparação, por exemplo, com o trabalho de Zhang (2002).

Análise e caracterização de misturas de óleos

Com o modelo implementado, é proposta uma aplicação para o balanço de massa: realizam-se misturas de óleos, visando o aumento da participação de fontes alternativas de óleos vegetais. Um possível exemplo seria a mistura de 50% de óleo de soja, 25% de óleo de algodão e 25% de óleo de canola. Assim, é possível diminuir a dependência do óleo de soja. Algumas propriedades do combustível final são estimadas, para aferir se estão dentro dos padrões da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Além disso, investiga-se o impacto que esta mistura possui no rendimento global do processo, gerando uma análise econômica preliminar.

Estudo preliminar da integração energética da planta

Uma aplicação para o balanço de energia do modelo é a integração energética da planta. Através de um estudo preliminar da análise *Pinch*, bem como de critérios heurísticos, os resultados da simulação da planta são usados para propor uma rede de trocadores de calor, aproveitando correntes quentes para aquecer correntes frias e vice-versa. Com isso, é possível diminuir a utilização de vapor e água de resfriamento, o que fornece projetos econômicos de usinas, além de serem sustentáveis e ecologicamente corretos.

Parte dos resultados desta dissertação foram publicados em Vendramin e Lüders (2009), Vendramin, Lüders e Lenzi (2009a) e Vendramin, Lüders e Lenzi (2009b).

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A dissertação está organizada conforme os seguintes capítulos:

O capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica sobre os assuntos pertinentes ao biodiesel, partindo das matérias-primas comumente utilizadas, particularidades de cada catalisadores e etapas de purificação até propriedades do produto final e alguns cuidados com sua estocagem.

No capítulo 3 consta toda a metodologia utilizada para realizar desde a estimação das propriedades de triglicerídeos até o desenvolvimento do modelo e dos fluxogramas. São

explicados os passos necessários para criar um modelo no HYSYS, bem como os métodos de solução aplicados e também as equações envolvidas no cálculo de propriedades e índices do combustível final.

Na sequência, tem-se os resultados divididos em: aplicações e análises do balanço de massa (capítulo 4) e energia (capítulo 5). No primeiro são comparados dois possíveis fluxogramas quanto ao consumo de energia e são feitas algumas análises quanto ao rendimento da planta e propriedades do biodiesel quando diferentes óleos vegetais são misturados. O capítulo 5 contém uma revisão dos conceitos utilizados no estudo da integração energética, como a termodinâmica e transferência de calor, além de uma breve análise da economia de utilidades que esta integração proporciona.

Finalmente, o capítulo 6 apresenta a conclusão do trabalho, destacando as principais contribuições e sugestões de trabalhos futuros.

2 O BIODIESEL

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o biodiesel. Mais especificamente, serão considerados os aspectos relevantes à sua produção industrial, como modos de operação, equipamentos envolvidos, fontes de matéria-prima e reagentes. São descritas também algumas propriedades do biodiesel presentes na legislação e características do processo de armazenamento do combustível final.

O biodiesel é um combustível equivalente ao diesel convencional (ou petrodiesel), que pode ser usado diretamente ou na forma de misturas com o petrodiesel, denominadas *BX*, onde *X* é a proporção em volume de biodiesel presente no produto final e que varia de 1 a 100 (neste caso, biodiesel puro).

A resolução n.º 7/2008 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis) define o biodiesel como o “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme especificação”, além de outros termos para efeitos legais (ANP, 2008).

O biodiesel possui as vantagens de ser biodegradável, não-tóxico, com maior eficiência de combustão, menor conteúdo aromático e sulfuroso em comparação com o petrodiesel e é renovável. Porém, podem ser citadas como desvantagens a alta viscosidade, menor conteúdo energético, maior ponto de névoa (CP) e o elevado preço (DEMIRBAS, 2008). Isto pode ser observado quando se analisa o resultado do pregão 59/09 da ANP de agosto de 2009, quando o biodiesel foi vendido por um preço médio de R\$2.265,98/m³ e, no pregão 81/09 (ocorrido em novembro), o preço foi de R\$2.326,67/m³ (ANP, 2009b). Comparando com o preço do petrodiesel, que no mês de setembro de 2009 foi, em média, R\$2.000,00/m³ (ANP, 2009c), tem-se que o biodiesel é aproximadamente 15% mais caro.

A maior eficiência de combustão reside no fato do biodiesel possuir em torno de 11% de oxigênio (em massa) na sua composição, o que gera uma combustão mais completa (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

Como consta na resolução citada da ANP, é possível produzir biodiesel a partir de triglicerídeos de óleos vegetais ou gorduras animais. Segundo Knothe et al. (2006), a matéria-prima e o processo utilizado no seu refino são determinantes se o produto final estará dentro da especificação ou não.

A seguir, são detalhados cada um dos grupos de matérias-primas comumente utilizadas na produção de biodiesel: a fonte de triglicerídeos, alcoóis e catalisadores.

2.2 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas para a produção do biodiesel compreendem fontes com elevado teor de triglicerídeos (moléculas grandes e com alto conteúdo energético, formadas por glicerol ligado a três outras moléculas de ácidos graxos). A escolha da matéria-prima não impacta somente em rendimentos, pois segundo Simon-Ng, Salley e Tang (2008), o biodiesel obtido de óleos vegetais possui melhor fluidez em baixas temperaturas devido ao seu alto teor de insaturações (presença de cadeias laterais que possuem dupla ligação).

Segundo Zhang (2002), a fonte de matéria-prima é o principal fator que determina o preço final do combustível: no caso do biodiesel produzido a partir do óleo de soja, até 90% do custo final de produção é decorrente do óleo.

Óleos vegetais comestíveis

Incluem-se nesta categoria os óleos de soja, algodão, colza (canola), amendoim, girassol, dendê e outros que são produtos do mercado alimentício. São os mais utilizados atualmente, principalmente por serem os únicos com produção significativa, capazes de suprir a demanda do setor de energia.

Óleos vegetais podem ser processados (refinados) ou crus. Óleos crus apresentam rendimentos muito inferiores aos processados, provavelmente pela presença de umidade, pigmentos e outros compostos. Segundo Zhang (2002), óleos que serão utilizados na produção de biodiesel não devem apresentar teor de ácidos graxos livres acima de 0,5%.

Com a recente alta nos preços dos alimentos no mundo, o Brasil foi alvo de críticas de entidades como a ONU e o Banco Mundial, que atribuem parte da culpa dessa elevação aos biocombustíveis (FIORI, 2008).

O presidente da empresa Petrobras Biocombustíveis e ex-ministro do Desenvolvimento Agrário, Miguel Rosseto, afirmou em uma entrevista que o dendê deve ocupar o lugar de segunda oleaginosa mais utilizada na produção de biodiesel, superando inclusive o sebo

bovino (MAGOSSO, 2009).

Óleos vegetais não-comestíveis

São óleos que não são vendidos como alimentos, seja por apresentar toxicidade ou por não ter um mercado consumidor atrativo. Estas plantas podem ser utilizadas como fontes alternativas, ou como novos cultivares em terras degradadas, produzindo biodiesel em pequena escala para os veículos da fazenda ou geradores a diesel.

Exemplos destes óleos incluem a mamona, o Pinhão manso (*Jatropha curcas*) e, futuramente, óleo extraído de microalgas produzidas em fotobiorreatores, a partir do gás de exaustão de chaminés de usinas termelétricas (BARNWAL; SHARMA, 2005).

O pinhão-manso é uma cultura ainda não domesticada, com grande potencial na produção de biodiesel e que já recebe investimentos das iniciativas pública e privada. Um recente estudo da Embrapa aponta as vantagens e os desafios da utilização desta oleaginosa (DURÃES; LAVIOLA, 2009).

Resíduos de óleos

Óleos residuais, ou óleos de fritura, revelam-se com potencial de oferta superior a 30 mil toneladas/ano (HOLANDA, 2004). Porém, vale ressaltar que óleos de fritura são altamente contaminados por sujeiras de maior tamanho, particulados e sal, além de água e ácidos graxos livres. Portanto, seu uso requer etapas adicionais de purificação, que podem ser simples como uma remoção de particulados por filtro de celulose, até tratamento em torres de destilação (GOODWIN JR. et al., 2005).

Os ácidos graxos livres ou FFA (*Free Fatty Acids*), no caso da catálise básica, são responsáveis por uma reação paralela e indesejada de neutralização chamada saponificação. Esta reação consome o catalisador, reduzindo o rendimento de biodiesel, e dificulta os passos de purificação, além de produzir compostos densos e viscosos, que é exatamente o oposto do procurado na reação de produção de biodiesel, ou transesterificação, conforme será detalhado mais adiante (BAUTISTA et al., 2009).

Gordura animal

Das gorduras animais, citam-se os produtos das unidades de graxaria, como sebo bovino, banha de porco e vísceras de frango. No Brasil, o grupo Bertin inaugurou em 2007 uma unidade com capacidade de processamento anual de 100 mil toneladas de sebo bovino, o equivalente a 100 milhões de litros de biodiesel, uma das maiores capacidades do país. A intenção é atender 14% da demanda nacional, com a adição de 2% do produto

ao petrodiesel (BERTIN, 2008).

Pode-se incluir também nessa categoria o óleo de resíduos de peixe, que pode ser uma potencial fonte, considerando que são gerados mundialmente aproximadamente 66,5 milhões de toneladas de resíduos e o Brasil é um grande produtor de pescado. Dantas et al. (2007) fizeram a conversão de óleo de peixe em biodiesel, obtendo um combustível dentro da norma da ANP, com rendimento em torno de 99,9%.

2.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O uso de óleos vegetais *in natura* ou processados como substitutos para combustíveis fósseis já é uma ideia antiga do homem. Porém, isto não é possível devido a problemas como a elevada viscosidade, instabilidade oxidativa (degradação de componentes, quando em contato com o oxigênio do ar), excesso de depósitos de carbono no motor, obstrução de filtros e bicos injetores (DEMIRBAS, 2008; CANDEIA, 2008). Tais problemas acarretam não só no aumento dos custos de manutenção, mas também na redução do tempo de vida útil do motor a combustão.

No entanto, óleos vegetais e seus derivados revelam-se como potenciais substitutos para o óleo diesel convencional. Murugesan et al. (2009) citam que o poder calorífico e número de cetano (CN) são muitos próximos ao do petrodiesel.

As diversas maneiras de produzir biodiesel a partir de óleos vegetais são estratégias para reduzir a viscosidade do óleo, e isto é possível através das seguintes técnicas: diluição, microemulsificação, pirólise e transesterificação.

A diluição possui a vantagem de adequar óleos vegetais com o mínimo de processamento e modificações no motor (MURUGESAN et al., 2009). Pinto et al. (2005) relatam sobre um *blend* de óleo de soja e solventes orgânicos na proporção de 1:1 que gerou um produto com viscosidade de 5,12 cSt (na temperatura de 38°C). As principais desvantagens foram o elevado depósito de material e o desgaste em partes do motor.

Microemulsificações podem ser preparadas misturando óleos vegetais com ésteres ou alcoóis e adicionando co-solventes, que agem como agentes dispersantes, estabilizando a distribuição do óleo nos solventes. Esta técnica melhora a formação de *sprays* na injeção em motores a diesel. Porém, a mistura de 2-octanol com óleo de soja apresentou viscosidade de 1,2 cSt, acima do permitido pela ANP (PINTO et al., 2005).

A pirólise consiste na quebra dos componentes dos óleos vegetais, decorrente da exposição a altas temperaturas, da ordem de 300 a 400°C. O resultado disto é um combustível

líquido, composto de moléculas de hidrocarboneto similares às encontradas no diesel de petróleo, mas que ainda possui viscosidade elevada (SUAREZ et al., 2004).

Vale notar que o óleo pirolisado ou diluído não pode ser classificado como biodiesel, pois não são compostos por ésteres e/ou não obedecem a restrições de viscosidade, como exige a norma da ANP.

Já a transesterificação produz ésteres, e é o método mais utilizado para a produção do biodiesel. Portanto, será melhor detalhada na seção a seguir.

2.4 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação (ou alcoólise) é o processo em que moléculas de triglicerídeos (grandes e ramificadas) são transformadas em cadeias menores e normais de ésteres, de tamanho parecido com o do diesel convencional (PANDEY, 2008). Ela consiste da reação do triglicerídeo com um álcool, formando o respectivo éster e glicerol. A Figura 2.1 ilustra uma reação genérica de transesterificação, com R_1 , R_2 e R_3 sendo cadeias de ácidos graxos (MORAES, 2008).

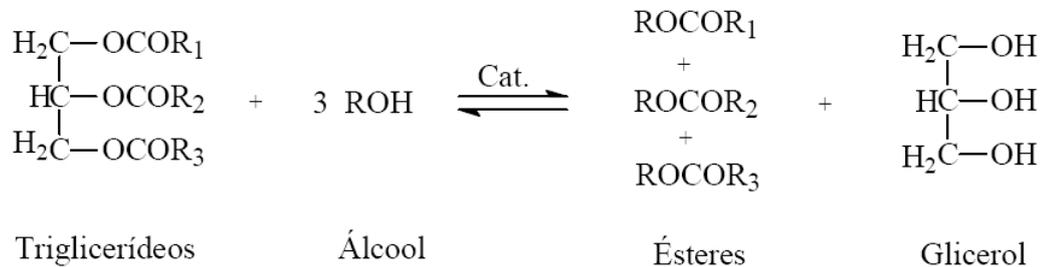


Figura 2.1: Reação genérica de transesterificação para a produção de biodiesel

Esta reação não ocorre diretamente, mas em três passos consecutivos: a molécula de triglicerídeo é convertida a um éster e um diglicerídeo, que reage com uma molécula de álcool resultando em outra molécula de éster e mais um monoglicerídeo. Finalmente, este reage com outra molécula de álcool, resultando em mais uma molécula de éster e uma de glicerol. Estas etapas estão ilustradas na Figura 2.2 (adaptada de Knothe et al. (2006)).

Estas reações apresentam caráter reversível, portanto o equilíbrio deve ser deslocado para a direita no sentido dos produtos, ou da formação de ésteres. Estratégias para fazer isso incluem tanto a utilização de catalisadores, como de excesso de álcool: a proporção molar teórica é de 3:1, mas é usual utilizar proporções de 6:1 ou maiores, dependendo do álcool utilizado (KNOTHE et al., 2006).

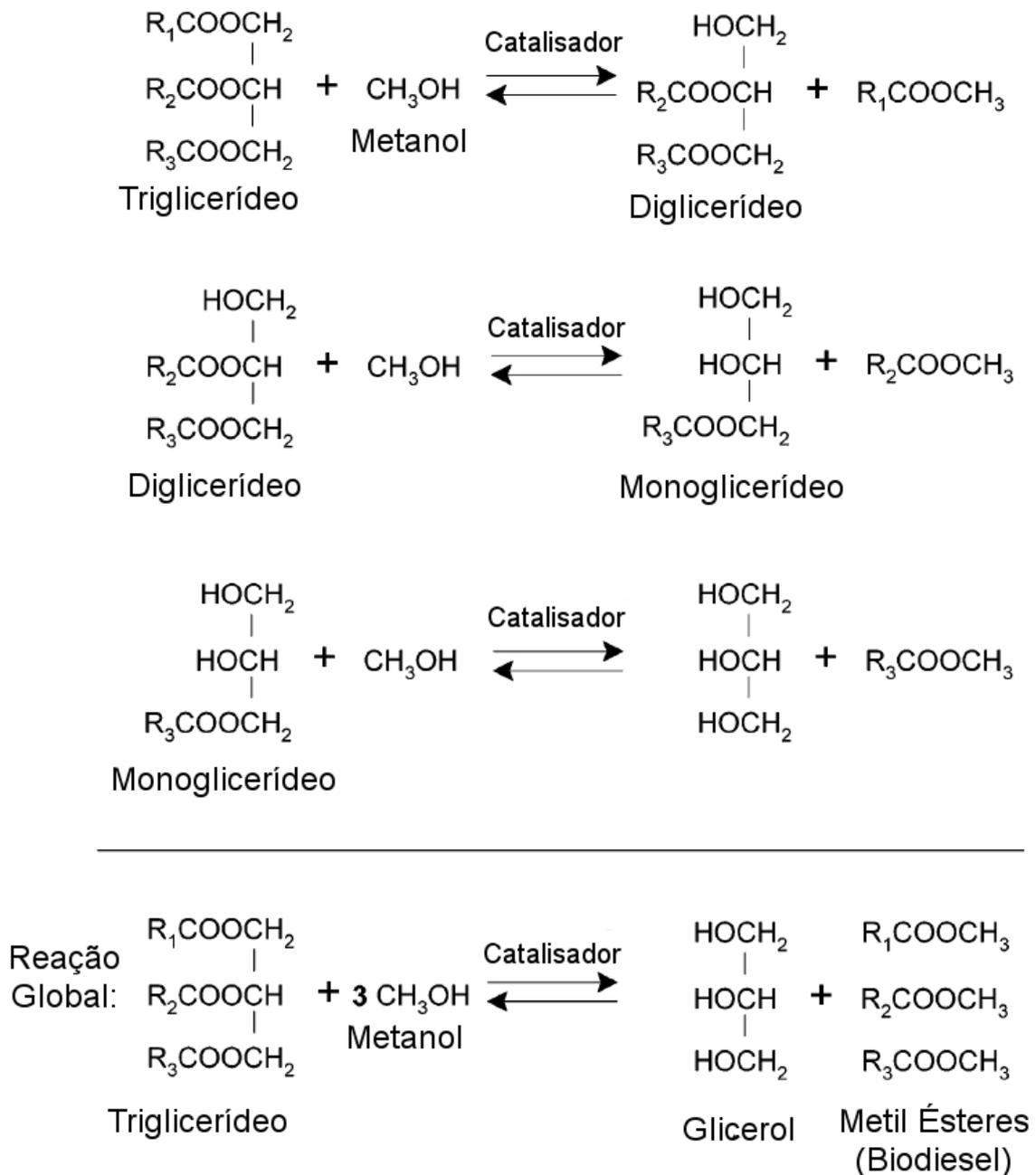


Figura 2.2: Etapas da reação de transesterificação

Esta reação normalmente é realizada em temperaturas na faixa de 50 a 65°C, pois o ponto de ebulição do metanol é 60°C e quanto mais próximo deste ponto, mais reativo ele fica. Temperaturas muito elevadas levam a perdas de produto por evaporação e a acelerar reações de saponificação, que serão detalhadas na seção de catalisadores básicos.

Outros parâmetros variam quando se procura otimizar a reação, dentre eles a razão molar álcool:óleo vegetal, temperatura, tempo de reação, grau de refino do óleo, presença de água e ácidos graxos livres (KNOTHE et al., 2006).

Além disso, pode-se incluir nesta lista o tipo de agitador utilizado e a velocidade de

agitação, devido à imiscibilidade do álcool em alguns tipos de óleo. Segundo Knothe et al. (2006) a mistura NaOH/metanol é imiscível em sebo bovino e, com o auxílio de uma agitação vigorosa, o tamanho das gotículas de catalisador e álcool é diminuído e isso favorece o rendimento da transesterificação.

A seguir, é detalhada a outra matéria-prima essencial para a produção de biodiesel: o álcool. Os dois alcoóis mais utilizados no processo são o metanol e o etanol.

2.4.1 Álcool

Segundo Knothe et al. (2006), utiliza-se a proporção de 6 moles de álcool para 1 mol de óleo (um excesso de duas vezes a quantidade teórica). Teoricamente, pode-se usar qualquer álcool desde que seja anidro, pois se procura manter o teor de água o mais baixo possível, uma vez que sua presença leva à hidrólise de ésteres para ácidos graxos livres, o que significa perda de produto (GOODWIN JR. et al., 2005).

Os dois tipos de álcool mais utilizados tanto na escala laboratorial como na industrial são o metanol (que possui um carbono e possui fórmula CH_3OH) e o etanol (com dois carbonos, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

O metanol possui as vantagens de ser barato e fortemente polar, pois possui cadeia curta. Isto implica que ele é bastante reativo, quando irá quebrar a molécula de triglicerídeo e formar um éster. Porém é altamente tóxico e sua fonte mais significativa, o metano, não é renovável (GOODWIN JR. et al., 2005). Além disso, o Brasil não é auto-suficiente em metanol, ficando dependente de importações e flutuações econômicas (CANDEIA, 2008)

Já o etanol (anidro) é renovável, mas sua utilização compete com o atual uso como aditivo da gasolina tipo C. O Brasil é auto-suficiente em etanol, produzido a partir da cana de açúcar, tendo sido produzido em torno de 23 bilhões de litros em 2007 (MME, 2008).

A escolha entre esses dois alcoóis leva a diferenças na etapa de purificação: o metanol, por ser mais polar, leva à formação de metil-ésteres, que são facilmente separados do glicerol. Já o etanol produz etil-ésteres, que são mais miscíveis no glicerol, o que dificulta a separação das fases (CANDEIA, 2008).

Além disso, a opção do álcool interfere já na etapa de reação. A usina da Bertin, que foi citada na seção de sebo bovino, utiliza o metanol na produção. No entanto, segundo Knothe et al. (2006) o etanol é mais solúvel em sebo bovino e isto é capaz de produzir

melhores rendimentos.

São descritos agora os grupos de catalisadores disponíveis para auxiliar na reação de transesterificação.

2.4.2 Catalisador

A natureza do catalisador é determinante para a escolha de condições de reação, separação e limites de composição de matérias primas (GOODWIN JR. et al., 2005). Existem três possibilidades de catalisadores: catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos.

Catálise alcalina

Quando o catalisador utilizado tem caráter alcalino. É o método mais utilizado na produção industrial de biodiesel, pois apresentam baixo custo e elevado rendimento (DEMIRBAS, 2008), além de propiciarem uma reação rápida.

A catálise alcalina apresenta a desvantagem de produzir reações paralelas de saponificação em determinadas condições (alto teor de ácidos graxos livres e elevada presença de água). A saponificação é descrita como a reação entre o catalisador alcalino e os ácidos graxos livres presentes no óleo, gerando géis que aumentam a viscosidade (o oposto do que se procura na transesterificação) e aumentam o custo de separação e purificação do biodiesel (GOODWIN JR. et al., 2005). Quimicamente, sabão é o sal de um ácido graxo. A Figura 2.3 ilustra a reação de saponificação.

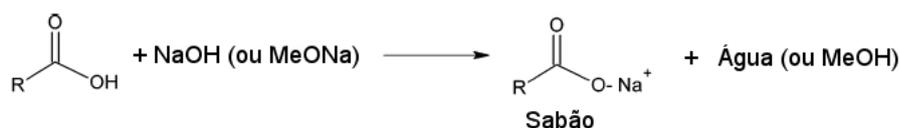


Figura 2.3: Reação de saponificação de ácidos graxos livres

Os catalisadores deste tipo mais utilizados na indústria são o hidróxido de potássio (KOH) e o de sódio (NaOH).

Catálise ácida

Tipicamente, são os ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e sulfuroso (H_2SO_3). Estes catalisadores apresentam rendimento próximo dos 100%, pois realizam tanto a transesterificação de triglicerídeos como a esterificação simples de ácidos graxos livres. Porém, são desvantajosos no que diz respeito à velocidade da reação, que pode ser até 4000 vezes mais lenta que a catalisada por base (GOODWIN JR. et al., 2005).

Kulkarni e Dalai (2006), em sua revisão sobre a utilização de óleos residuais de fritura para a produção de biodiesel, sugerem a utilização de catalisadores ácidos para matérias-primas com teor de ácido graxo livre maior que 1%, porém surgem problemas de corrosividade de tubulações de processo e equipamentos, bem como um maior custo de produção. Os autores propõem, inclusive, um método em duas etapas: a primeira catalisada por ácido (convertendo ácidos graxos em ésteres) e uma segunda por base (o que converteria o teor de triglicerídeos). Porém o custo de operação pode inviabilizar o projeto.

Catálise enzimática

Consiste na utilização de enzimas de origem microbiana para a formação de ésteres, como por exemplo, as lipases. É uma reação vantajosa no sentido de fácil reutilização de catalisador, produção de uma corrente de glicerol com teor de água mínimo, além de não gerar co-produtos como sabões e componentes pigmentados (ANTCZAK et al., 2008). Embora seja bastante citado na literatura, tem sido pouco aplicado na indústria devido ao elevado custo das enzimas e na desativação (ou desnaturação) causada por contaminantes presentes na matéria-prima (KNOTHE et al., 2006).

2.4.3 Produção

A produção industrial de biodiesel pode ser dividida em dois modos: batelada (ou *batch*) ou contínuo.

Produção em batelada

Na produção em batelada, o álcool, o catalisador e o óleo são bombeados em um reator agitado e aquecido, até que se atinja o volume típico de produção. O volume de líquido no reator deve permanecer constante (salvo perdas por evaporação). A alimentação é então desligada e deixa-se que a reação ocorra, o que pode durar até duas horas na temperatura de 60°C. Esse modo de operação entrega o produto em quantidades discretas, durante as quais o calor, massa, temperatura, concentração e outras propriedades podem variar com o tempo (SMITH, 2005). Pequenas propriedades rurais adotam este modo, para produzir biodiesel para consumo na própria fazenda, e é típico de plantas com pequena capacidade (abaixo de 4×10^6 litros/ano).

A vantagem deste tipo de produção é a simplicidade, pois é uma operação bastante intuitiva: os reagentes são bombeados para o reator, a reação inicia e então se espera sua conclusão. A principal desvantagem é a conformidade entre bateladas: pequenas mudanças na operação podem levar a mudanças maiores no produto (SMITH, 2005).

Eventuais problemas ou descontroles podem levar à perda da batelada inteira.

Produção contínua

Em plantas com maior capacidade, é comum encontrar reatores operando em modo contínuo (*CSTR, continuous stirred-tank reactors*). Neste modo de produção, a vazão de alimentação de reagentes e de retirada de produto pronto são mantidas iguais. Deste modo, durante toda a etapa de reação existe líquido saindo e entrando no reator, porém o volume é mantido constante.

Para o desenvolvimento do modelo, considerou-se o modo contínuo de produção, não somente por ser adotado em plantas de grande capacidade, mas também pelas seguintes vantagens que este modo apresenta: o tempo parado é menor e existem maiores possibilidades de controle de variáveis do processo, como vazões de entrada e saída, tempo de residência (dada pela divisão do volume do reator pela vazão de trabalho) quando comparado à produção em batelada (DORAN, 2000).

Além disso, por menor que seja a diferença de temperatura entre a alimentação e a saída do reator, é sempre uma possibilidade utilizar um trocador de calor e aproveitar a energia destas correntes, o que não é possível em reatores operando em batelada, pois as duas correntes não estão disponíveis ao mesmo tempo (SMITH, 2005).

Uma possível estratégia de operação citada na literatura e que é observada em algumas usinas é o acoplamento de dois reatores em série, o que proporciona uma reação completa, com potencial de economia de álcool. No primeiro estágio, aproximadamente 80% do álcool e catalisador necessários para a reação é adicionado ao óleo, e então a reação começa imediatamente. A corrente de saída deste reator é ligada a um aparelho intermediário de remoção de glicerol, como por exemplo, uma centrífuga, e o clarificado desta etapa entra em um segundo CSTR, onde é adicionado o restante de álcool e catalisador (20%) e a reação se completa (KNOTHE et al., 2006). A vantagem desta abordagem é a dupla garantia do deslocamento do equilíbrio, através do excesso de reagentes e remoção de um produto (glicerol).

2.4.4 Purificação ou *downstream*

Uma vez terminada a etapa de transesterificação, inicia-se a purificação do biodiesel. Se o modo de produção foi a batelada, ela começa no próprio reator, pois a agitação é desligada e permite-se que o conteúdo líquido se separe em duas fases.

No modo contínuo é necessária a estocagem intermediária de biodiesel bruto, e a

separação de fases é de natureza descontínua e ocorre em outro equipamento, que pode ser um sedimentador, uma centrífuga ou até mesmo facilitada por uma coluna de absorção líquido-líquido.

Em ambos os casos, a fase mais leve que fica no topo é rica em ésteres, enquanto a fase pesada e densa que se acumula no fundo do reator é rica em glicerol e impurezas, como traços de metanol, catalisador e ácidos graxos livres (PANDEY, 2008). Como o glicerol é pouco solúvel na solução de ésteres, sua remoção ocorre facilmente com o auxílio da centrífuga ou tanque de sedimentação. Na prática, em usinas de biodiesel, o próprio reator possui o fundo cônico para iniciar a separação. A fase superior pode ser submetida a sucessivas lavagens com água, até que o líquido fique claro, o que pode ocorrer em até 5 ciclos. A desvantagem deste tipo de operação é o consumo adicional de água.

A fase pesada possui uma concentração de aproximadamente 50% em glicerol, além de resíduos de sais, catalisador e o excesso de álcool não utilizado. A presença de metanol neste glicerol o caracteriza como resíduo perigoso e nesta concentração ele não possui valor de mercado atrativo. Os ácidos graxos livres desta fase são separados e o metanol é separado do glicerol por evaporação ou destilação a vácuo (KNOTHE et al., 2006). O metanol pode ser reciclado e utilizado novamente no processo (se apresentar teor de água baixo) e o glicerol, com aproximadamente 80% de pureza (também chamado de “glicerina loira”), pode ser revendido para outra unidade de refino, onde pode atingir até 99,7% de pureza.

2.5 PROPRIEDADES DO BIODIESEL

Dada a grande variedade de fontes possíveis para a produção de biodiesel, é necessária uma padronização do combustível, para procurar evitar impactos severos no funcionamento de motores a combustão. A padronização impõe valores para diversas propriedades do combustível, que devem ser seguidas, não importando a matéria-prima.

Na União Europeia trabalha-se com a norma EN14214, e nos EUA, com a ASTM D6751. A norma atualmente vigente no Brasil é a Resolução ANP n.º 07 de 19 de março de 2008 (ANP, 2008).

A seguir são descritas algumas das propriedades utilizadas para caracterizar o combustível.

Número de cetano (CN, *Cetane Number*)

O número de cetano é um número adimensional que reflete a capacidade do combustível de entrar em ignição logo que é injetado no motor: quanto maior o número de cetano, melhor a qualidade da ignição (DEMIRBAS, 2008). Esta escala é análoga ao número de octanagem da gasolina e é medida em testes padronizados, como o IQT (*Ignition Quality Tester*) ou motor de cetano (KNOTHE et al., 2006).

Vale ressaltar que a resolução brasileira não apresenta limite específico para esta propriedade e na norma Europeia este índice é de 51.

Índice de iodo (IV, *Iodine Value*)

Este índice é definido como a massa de iodo que reage com 100g de amostra de biodiesel e reflete o grau de insaturação total dos componentes graxos. Um nível muito alto significa baixa estabilidade oxidativa e pode levar a ligações cruzadas entre as moléculas, tornando o material polimerizado como um corpo plástico nas câmaras do motor. Assim como o CN, a resolução brasileira não apresenta limite fixo para esta propriedade enquanto que na norma Europeia este índice é de 120 g (EN 14214).

Índice de acidez (AV, *Acidity Value*)

Este valor é definido como a quantidade (em mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar 1 g de biodiesel. Acidez elevada representa corrosão e formação de depósitos no motor (ASHTON, 2008). Tanto a norma brasileira, como a Europeia exigem que o biodiesel tenha índice AV de no máximo 0,50 mg.

Viscosidade

A viscosidade cinética (ν) de um fluido é a razão entre a força de viscosidade dinâmica (μ) e a força inercial, caracterizada pela sua densidade (ρ). Esta grandeza possui unidades $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ou Stokes ($1 \text{ St} = 0,0001 \text{ m}^2.\text{s}^{-1} = 1 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$).

Em motores a diesel, o combustível líquido é atomizado em pequenas gotas e a viscosidade afeta a qualidade da atomização, o tamanho das gotas e sua penetração na câmara de combustão (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008), além de impactar na pressão e arraste do combustível, ignição e formação de depósitos.

A norma brasileira possui limites de 3,0-6,0 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ e a norma Europeia exige 3,5 a 5,5 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$.

Densidade

Também chamado de peso específico de um líquido, densidade é a massa que um dado volume ocupa. Juntamente com a viscosidade é uma das propriedades mais importantes de combustíveis, pois está relacionada com o número de cetano e poder calorífico. Se o combustível respeita exigências de densidade então dificilmente ela irá violar a restrição de CN (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008).

Além disso, sistemas de injeção eletrônica quantificam o diesel pelo volume. Logo, mudanças na densidade irão acarretar em uma diferente injeção de massa (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008). A norma brasileira possui limites de 850-900 kg/m³ e a norma Europeia exige 860 a 900 kg/m³.

2.6 ESTOCAGEM, ESTABILIDADE E TEMPO DE VIDA

A estabilidade reflete a capacidade do biodiesel de resistir às mudanças químicas a longo prazo, causadas principalmente pelo contato com o ar e com a água. Este contato pode gerar oxidação dos componentes, e então causar um aumento no índice de acidez (AV) e viscosidade, bem como uma mudança na coloração. O aumento do índice de acidez pode ser explicado pela hidrólise de ésteres a ácidos graxos, que ocorre na presença da água. Para aumentar o tempo de estocagem, é necessária a adição de antioxidantes como t-butilhidroquinona (TBHQ) (KNOTHE et al., 2006).

Em um estudo de estabilidade, amostras de biodiesel foram mantidas por 90 dias a temperaturas de 20, 30 e 50°C. Foi possível observar mudanças significativas na viscosidade, índice de acidez e absorção na região do ultravioleta. Os autores do artigo sugerem as seguintes práticas para armazenar biodiesel: (i) vasos e contêineres hermeticamente fechados, (ii) manutenção da temperatura abaixo dos 30°C, (iii) utilização de ligas de aço carbono ou inox e (iv) adição de TBHQ (DU PLESSIS; DE VILLIERS; VAN DER WALT, 1985).

É coerente, portanto, trabalhar com reagentes com a menor composição possível em água na etapa de reação. Eles devem ser preferencialmente anidros.

2.7 CONCLUSÃO

Com esta revisão bibliográfica, destaca-se que o biodiesel é derivado de fontes compostas principalmente por triglicerídeos, que são estruturas energéticas, compreendidas

de moléculas de ácidos graxos ligadas a uma molécula de glicerol. Essas fontes são tipicamente os óleos vegetais ou gorduras animais. No caso específico do Brasil, grande parte deste combustível é produzida a partir da transesterificação alcalina do óleo de soja, utilizando o metanol ou etanol como reagente. Nas usinas com maior capacidade produtiva, o modo de produção escolhido é o contínuo, que apresenta uma maior possibilidade de variáveis de processo (e controle). Por esse motivo, o modelo proposto nesta dissertação será implementado seguindo este modo. O desenvolvimento da modelagem e as considerações envolvidas estão presentes no próximo capítulo.

Aponta-se também que o biodiesel segue uma norma de padronização, que determina uma série de valores de propriedades a serem respeitadas se o combustível for comercializado. No Brasil, quem elabora esta norma é a ANP. O modelo desenvolvido deve ser capaz de fornecer estimativas para algumas destas propriedades. A metodologia utilizada para estas estimativas também está descrita no capítulo seguinte.

3 MODELO DE SIMULAÇÃO DO PROCESSO

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentadas as ferramentas utilizadas para o desenvolvimento do modelo. Além disso, são definidos os conceitos e premissas assumidas, bem como alguns valores complementares retirados da literatura. É feito um breve relato de cada etapa necessária para implementar um fluxograma de processo produtivo no pacote HYSYS (adição de componentes padrões ou hipotéticos, reações, equipamentos, fluxogramas, etc.). As equações de estado, bem como as de estimação de propriedades são enumeradas e explicadas.

A metodologia utilizada na modelagem foi a simulação de processos, que é o desenvolvimento de modelos matemáticos de um sistema físico e complexo, embasados pela teoria e simplificados por suposições (LUYBEN, 1996).

A seguir, uma revisão de trabalhos correlatos é apresentada. A modelagem da produção de biodiesel tem sido o tema de pesquisas com diferentes objetivos. Algumas delas utilizam sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDOs) ou pacotes de simulação comercial, como o ChemCAD da empresa Chemstations, ou o HYSYS da AspenTech.

Zhang et al. (2003) utilizaram o HYSYS para desenvolver um modelo em estado estacionário, procurando avaliar diferentes esquemas de operação para a execução da transesterificação de óleo residual ou virgem de canola, utilizando catalisador básico e ácido. Foi implementada uma reação simplificada em um reator contínuo, agitado e homogêneo. O processo de purificação compreendeu uma coluna de destilação a vácuo para remoção do metanol, uma coluna de extração líquido-líquido (para simular a lavagem com água) e outra coluna de destilação para ajuste do teor de água. O óleo de canola foi escolhido como matéria-prima, devido a sua significativa produção no Canadá.

Para representar este óleo, a trioleína (triglicerídeo composto por três cadeias de ácido oléico, e com fórmula estrutural $C_{57}H_{104}O_6$) foi escolhida uma vez que o ácido oléico ($C_{18}H_{34}O_2$) é o principal ácido graxo presente neste óleo, em concentrações acima de 40%

(ZHANG et al., 2003).

Esta simplificação, porém, não é válida para a realidade dos óleos brasileiros, uma vez que aqui existe uma grande variedade de opções de fontes para a produção de biodiesel, que não necessariamente possuem o ácido oléico como componente principal, conforme a Tabela 3.1 (MA; HANNA, 1999).

Tabela 3.1: Composição das fontes utilizadas na produção de biodiesel a partir dos ácidos graxos

Óleo Vegetal	Composição (em % peso)				
	Ác. Palmítico	Ác. Esteárico	Ác. Oléico	Ác. Linoléico	Ác. Linolênico
Milho	11,67	1,85	25,16	60,60	0,48
Algodão	28,33	0,89	13,27	57,51	0,00
Amendoim	11,38	2,39	48,28	31,95	0,93
Canola	3,49	0,85	64,40	22,30	8,23
Soja	11,75	3,15	23,26	55,53	6,31
Girassol	6,08	3,26	16,93	73,73	0,00
Palma	42,80	4,50	40,50	10,10	0,20

Uma possível saída para representar estes diferentes óleos é expandir o conceito introduzido por Zhang et al. (2003): a adição de “triglicerídeos modelo”, ou seja, compostos idealizados com cadeias laterais diferenciadas. Por exemplo, a triestearina e a trilinoleína, que são triglicerídeos compostos por três cadeias de ácido esteárico e linoléico, respectivamente. Se o triglicerídeo genérico da seção de transesterificação (sua representação encontra-se na Figura 3.1) for retomado, a trilinoleína teria três cadeias de ácido linoléico, ligadas em R_1 , R_2 e R_3 .

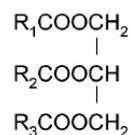


Figura 3.1: Triglicerídeo genérico, com cadeias laterais R_1 , R_2 e R_3

O que ocorre na natureza são triglicerídeos mais complexos, onde se encontram diversas possibilidades, como por exemplo, ácido oléico em R_1 , ácido palmítico em R_2 e ácido esteárico R_3 . Este composto certamente terá propriedades diferentes do que os compostos inseridos no modelo (com cadeias R iguais). Porém, com a simplificação adotada, os ácidos graxos ficarão separados em moléculas diferentes, mantendo uma composição aproximadamente igual à da Tabela 3.1.

Desta forma, o modelo é capaz de incorporar a composição de óleo com base nos principais ácidos graxos, e assim, diferenciar fontes de oleaginosas, a partir da composição apresentada na Tabela 3.1, de onde vem que a composição em peso do óleo de soja seria

11,75% tripalmitina, 3,15% triestearina, 23,26% trioleína, 55,53% trilinoleinato e 6,31% trilinolenina.

Uma representação deste tipo gera novas composições das linhas e também diferentes comportamentos dos equipamentos do que aqueles apresentados no trabalho de Zhang (2002). Além disso, é possível trabalhar com óleos diferentes em um mesmo modelo, pois eles possuem os mesmos componentes, apenas em diferentes concentrações. Os compostos desta representação não estão disponíveis no HYSYS na forma de componentes de biblioteca e devem, portanto, ser modelados a partir de suas propriedades. A metodologia utilizada para esta modelagem será melhor explicada adiante, na seção "Inserção de componentes".

Turner (2005) faz uma análise de trabalhos anteriores relacionados à etapa de reação do processo catalisado por base, mais especificamente sobre a cinética da reação de transesterificação. Para utilizar um sistema de EDOs para descrever o balanço de massa do sistema, o autor propõe duas possíveis abordagens: a empírica, onde realizam-se experimentos e faz-se o ajuste dos parâmetros das equações aos dados; e a teórica, as equações de taxas são derivadas da aplicação da Lei de Ação das Massas (que relaciona a taxa de reação com a concentração dos reagentes e a estequiometria).

Oliveira et al. (2006) implementaram no HYSYS uma planta simplificada para produção de biodiesel em via etanólica e catalisada por NaOH, sendo o óleo vegetal representado como sendo tripalmitina pura. O éster produzido, portanto, foi o etil-palmitato. A abordagem utilizada de conversão fixa foi similar à de Zhang et al. (2003), porém com valores de 81%, 82% e 82,5% para uma proporção de álcool e óleo de 6:1.

No trabalho de Zhang (2002), foram utilizados os pacotes de fluido UNIQUAC e NRTL. No entanto, o autor afirma que mesmo utilizando estes, o comportamento de eletrólitos fortes como o hidróxido de sódio ou o ácido sulfúrico não é precisamente descrito e isto pode ser uma fonte de incertezas nos resultados da simulação.

Doell, Konar e Boocock (2008) afirmam que as reações inversas (consumo de metil-ésteres para formação de triglicerídeos) são até 100 vezes mais lentas que no sentido de formação do biodiesel, portanto podendo ser ignoradas em modelos matemáticos. Ainda, Turner (2005) afirma que a reação de produção de biodiesel ainda não é muito bem elucidada e ainda existem divergências quanto à descrição deste processo.

3.2 MODELAGEM COM O ASPENTECH HYSYS

De uma maneira geral, a modelagem de processos é feita com os seguintes propósitos (CHUNG, 2004):

1. melhorar a compreensão do comportamento “típico” do sistema real
2. desenvolver políticas de operação para aumentar o desempenho do sistema real
3. testar novos conceitos antes de implementá-los
4. adquirir conhecimento sem interromper a rotina industrial

Ainda segundo Chung (2004), as principais vantagens da simulação são a praticidade e a experimentação em tempo reduzido (comparado com o sistema real). As desvantagens são: confiabilidade das saídas ligada à qualidade dos dados de entrada, e que a simulação não resolve problemas sozinha: a interpretação de seus resultados depende do conhecimento de um profissional.

O AspenTech HYSYS é uma ferramenta para projeto, otimização e monitoramento de processos químicos em variadas áreas, como a petroquímica, refino de óleo e gás e também biocombustíveis. Dentre suas funções encontra-se uma biblioteca de modelos de equipamentos, bem como um vasto banco de dados de propriedades termodinâmicas de diferentes compostos químicos (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009b).

O desenvolvimento de um modelo no HYSYS segue as seguintes etapas:

1. Inserção de componentes: Todos os compostos químicos que serão utilizados na simulação devem ser selecionados da biblioteca de compostos padrão ou inseridos através da ferramenta *Hypo Manager*, como é o caso dos novos triglicerídeos. Sua utilização será detalhada a seguir.
2. Seleção de um Pacote de Fluido (*Fluid Package*): descreve como as propriedades dos compostos escolhidos serão tratadas, tais como pressão, volume, temperatura, interações intercomponentes. As possíveis opções são: equações de estado (como Peng-Robinson ou Redlich-Kwong), modelos de atividade (como NRTL ou UNIQUAC) ou outros bastante específicos (como tabelas de vapor ou propriedades de petróleo). Restrições e aplicações específicas destes pacotes podem ser encontrados no manual de simulação do HYSYS (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009a).

3. Caracterização das reações químicas: qualquer reação química que será simulada deve ser definida a partir de reagentes e produtos (e seus respectivos coeficientes), taxas de conversão e, eventualmente, parâmetros cinéticos.
4. Caso de Simulação (*Simulation Case*): adição de equipamentos, correntes e seus respectivos pontos de operação (como temperatura, vazões). Estes parâmetros são definidos pelo usuário ou calculados pelo balanço de massa. É possível inserir novas relações definidas pelo usuário, através de planilhas.

Estas etapas serão detalhadas a seguir.

3.2.1 Inserção de componentes

Primeiramente, é necessário incluir a lista de componentes envolvidos com produção de biodiesel. Muitos deles já estão presentes na biblioteca de componentes do HYSYS (na versão 2006.5 ou superior). Os compostos inseridos da biblioteca para o modelo desta dissertação foram: o metanol (CH_3OH), a água (H_2O), o hidróxido de sódio (NaOH), o glicerol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) e os metil-ésteres de cada ácido graxo utilizado, que são: metil-oleato ($\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$), metil-palmitato ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$), metil-estereato ($\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$) e o metil-linoleato ($\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$).

Além dos componentes descritos acima, é preciso inserir os componentes hipotéticos segundo a metodologia a seguir.

Caracterização de novos compostos

Novos componentes, ou seja, que não estão presentes na biblioteca de compostos do HYSYS, precisam ser devidamente caracterizados. São eles a trioleína, tripalmitina, triestearina e trilinoleína. A trilinolenina não foi incluída, pois não é um constituinte principal (sua participação está entre 0 a 8% em massa e não está presente em todos os óleos, conforme a Tabela 3.1) e faltam dados para realizar sua inclusão. Os óleos tiveram sua composição normalizada para suprir esta eliminação, ou seja, os triglicerídeos restantes tiveram sua fração aumentada proporcionalmente, para atingir 100%. É esperado algum erro nas propriedades estimadas pela composição do óleo, como a viscosidade e o índice de iodo, conforme será explicado na seção “Estimação de propriedades do biodiesel”.

Para realizar o cadastro destas moléculas, foi utilizada a ferramenta *Hypo Manager*, que é capaz de inserir uma nova substância pura no banco de dados de componentes. Para isso, são necessários os seguintes propriedades: massa molar (\overline{M}), temperatura normal de

ebulição (T_b), temperatura (T_c), pressão (p_c) e volume críticos (V_c), fator acêntrico (ω) e densidade (ρ). O HYSYS já realiza a estimativa somente com a temperatura de ebulição e a densidade, porém, quanto mais dados forem fornecidos, melhor será a precisão dos resultados (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009a).

A ferramenta *Hypo Manager* trabalha com diversos métodos de estimativa já implementados. Cada propriedade possui métodos padrão e sua estimativa interfere em variáveis do modelo. Por exemplo, a viscosidade será afetada pela acentricidade e temperatura, pressão e volume críticos. A lista completa de métodos e interferências está no manual de simulação do HYSYS (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009a).

Alguns destes parâmetros possuem valores tabelados, tais como o massa molar, temperatura de ebulição e densidade, apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Propriedades tabeladas dos triglicerídeos

Composto	Fórmula	\bar{M} (g/mol)	T_b (K)	ρ (kg/m ³)
Trioleína	$C_{57}H_{104}O_6$	885,43 ^[1]	510,15 ^[2]	915,0 ^[3]
Tripalmitina	$C_{51}H_{98}O_6$	807,32 ^[1]	588,15 ^[2]	875,2 ^[3]
Triestearina	$C_{57}H_{110}O_6$	891,48 ^[1]	586,15 ^[2]	856,0 ^[3]
Trilinoleína	$C_{57}H_{98}O_6$	879,38 ^[1]	798,30 ^[4]	925,0 ^[1]

Referências: ^[1] SIGMA ALDRICH (2009); ^[2] JOELIANINGSIH et al. (2008); ^[3] LIDE (2005); ^[4] HERNÁN-PEREZ e SOLÉ (2004)

As estruturas químicas destes triglicerídeos estão representadas na Figura 3.2.

As outras propriedades devem ser estimadas. Reid, Prausnitz e Poling (1987) apresentam e explicam vários métodos para a estimativa da temperatura, pressão e volume críticos, como os métodos de Ambrose e de Joback, que são baseados no conceito da contribuição de grupos: a partir da informação estrutural da molécula e de uma tabela com parâmetros de grupos químicos diversos, as propriedades termofísicas da molécula pura são calculadas como uma soma dos parâmetros de cada grupo, representada por Δ .

O método de Ambrose apresenta erro absoluto médio inferior a 0,7% para a estimativa de temperatura, 4,6% para a pressão e 2,8% para o volume (todas propriedades críticas), considerando aproximadamente 350 componentes para cada comparação (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987).

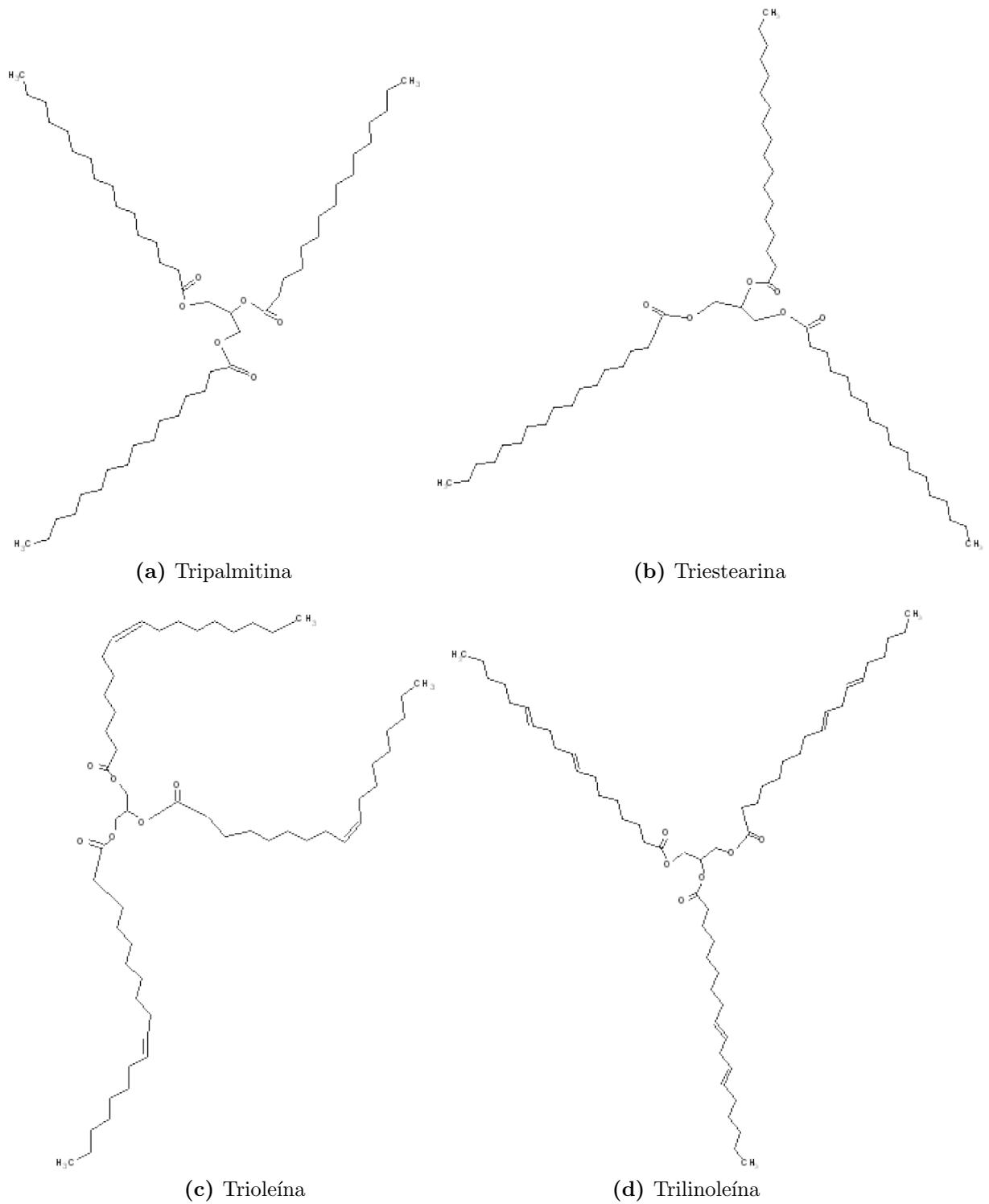


Figura 3.2: Estrutura dos triglicerídeos

Este método utiliza o ponto de ebulição e o peso molecular e é composto pelas seguintes relações para a temperatura (em K), pressão (em bar) e volume críticos (em cm³), respectivamente:

$$T_c = T_b [1 + (1,242 + \sum \Delta_T)^{-1}] \quad (3.1)$$

$$p_c = \bar{M} [0,339 + \sum \Delta_p]^{-2} \quad (3.2)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta_V \quad (3.3)$$

A Tabela 3.3 traz alguns valores utilizados na estimação de propriedades (a tabela completa pode ser encontrada em Reid, Prausnitz e Poling (1987)).

Tabela 3.3: Contribuição de cada grupo para as propriedades críticas, segundo o método de Ambrose

Grupo	Valores de Δ		
	T_c	p_c	V_c
Átomos de carbono em cadeias alquílicas	0,138	0,226	55,1
Carbono terciário (>CH-)	0,095	0,220	47,1
Carbono quaternário (>C<)	0,018	0,196	38,1
Carbono em ligação dupla (=CH-)	0,088	0,161	35,1
Carbono em ligação éster (-CO-O-)	0,330	0,470	80,0

Além das equações (3.1) a (3.3), a fórmula (3.4) é aplicada para calcular o fator acêntrico:

$$\omega = \left(\frac{3}{7} \frac{\theta}{1 - \theta} \log p_c \right) - 1 \quad (3.4)$$

onde θ é o quociente da temperatura de ebulição com a temperatura crítica (T_b/T_c) e p_c é a pressão crítica (em atm).

Como exemplo, realiza-se a estimação da molécula trioleína. Sua fórmula é C₅₇H₁₀₄O₆ e sua estrutura está ilustrada na Figura 3.2c. É possível observar que os seguintes grupos estão presentes na estrutura da trioleína: 3 × -COO-, 3 × -CH₃, 6 × =CH-, 44 × >CH₂, 1 × >CH-. O somatório das contribuições ($\sum \Delta$) e os valores estimados para a temperatura, pressão e volume críticos são:

$$\begin{aligned}
\sum \Delta T_c &= 3 \times 0,330 + 3 \times 0,138 + 6 \times 0,088 + 44 \times 0,138 + 1 \times 0,095 = 8,099 \\
T_c &= 510,15 \left[1 + (1,242 + 8,099)^{-1} \right] = 867,16 \text{ K} \\
\sum \Delta p_c &= 3 \times 0,470 + 3 \times 0,226 + 6 \times 0,161 + 44 \times 0,226 + 1 \times 0,220 = 13,218 \\
p_c &= 885,43 \left[0,339 + 13,218 \right]^{-2} = 4,82 \text{ bar} \\
\sum \Delta V_c &= 3 \times 80,0 + 3 \times 55,1 + 6 \times 35,1 + 44 \times 55,1 + 1 \times 47,1 = 3087,4 \\
V_c &= 40 + 3087,4 = 3127,4 \text{ cm}^3
\end{aligned} \tag{3.5}$$

E para o fator acêntrico:

$$\begin{aligned}
\theta &= 510,15/867,16 = 0,5883 \\
\omega &= \left(\frac{3}{7} \frac{0,5883}{1 - 0,5883} \log 4,75 \right) - 1 = 1,711
\end{aligned} \tag{3.6}$$

O mesmo procedimento foi aplicado para as outras moléculas, e o resultado da estimação das propriedades encontra-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Propriedades estimadas dos triglicerídeos

Composto	T_c [K]	p_c [bar]	V_c [cm^3]	ω [-]
Trioleína	867,16	4,82	3127,4	1,711
Tripalmitina	889,10	5,09	2916,8	1,648
Triestearina	900,97	4,58	3247,4	1,708
Trilinoleína	886,60	5,07	3007,4	1,710

Desta forma, os componentes estão devidamente caracterizados e prontos para serem utilizados na simulação. A seguir, será detalhada a escolha do pacote de fluido.

3.2.2 Seleção do pacote de fluido (*fluid package*)

O pacote de fluido selecionado para a simulação foi a equação de estado de Peng-Robinson-Twu, pois é o pacote recomendado para aplicações petroquímicas em geral. Segundo a ASPENTECH TECHNOLOGY (2009b), este pacote é capaz de resolver sistemas com até três fases, com alto grau de eficiência e confiabilidade. Este método não apresentou incompatibilidade com nenhum dos componentes da simulação. Em caso de algum erro, o HYSYS emite um aviso já no ato da escolha do pacote.

Equações de estado correlacionam as propriedades de pressão, volume e temperatura (p-V-T) de uma substância pura (ou suas misturas) através de relações semiteóricas ou em-

píricas (HIMMELBLAU, 1984). A equação de Peng-Robinson-Twu (ou PR-Twu) utiliza a equação clássica de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976). Segundo a Aspentech, melhorias foram desenvolvidas para ampliar a faixa de aplicações, o que apenas aumenta a expectativa de obter melhores resultados (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009b). A equação de estado possui a fórmula (3.7):

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha(T) \quad (3.7)$$

$$b = 0,077796 \frac{RT_c}{p_c}$$

Os parâmetros a e b são relacionados com as forças de atração intermolecular e com o volume das moléculas, respectivamente. Enquanto o parâmetro b é mantido constante, existem várias correlações desenvolvidas para descrever a dependência de a com a temperatura, através da equação $\alpha(T)$. Esta equação assume várias formas, no caso deste trabalho, é utilizada a relação de Twu (TWU et al., 1991), definida como:

$$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} [\exp(L(1 - T_r^{NM}))] \quad (3.8)$$

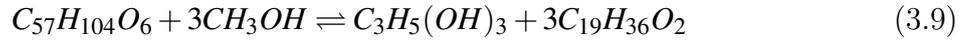
onde T_r é a temperatura reduzida, ou seja, o quociente entre a temperatura absoluta e a temperatura crítica ($T_r = T/T_c$). As constantes L, M e N de Twu são calculadas através da regressão de curvas de pressão de vapor e variam para cada componente.

Além disso, segundo Zhang (2002), os modelos NRTL e UNIQUAC não foram capazes de descrever corretamente o comportamento de eletrólitos fortes, como é o caso do hidróxido de sódio, presente neste estudo.

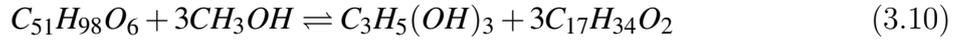
3.2.3 Inserção de reações

Neste trabalho, quatro reações foram inseridas para representar a conversão de cada triglicerídeo em seu respectivo metil éster. Esta etapa representa a implementação do fenômeno descrito pelas Figuras 2.1 e 2.2. As reações seguem a seguinte simplificação: ao invés de três etapas sucessivas, a reação global para cada triglicerídeo é inserida, conforme descrito no capítulo 2: 1 mol de triglicerídeo reage com 3 moles de metanol, resultando em 1 mol de glicerol e mais 3 moles de metil ésteres, conforme as equações (3.9) a (3.12).

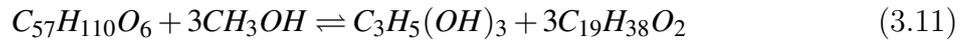
Para o caso da trioleína:



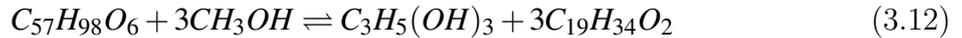
Para o caso da tripalmitina:



Para o caso da triestearina:



Para o caso da trilinoleína:



A justificativa para a simplificação é que as reações possuem energias de ativação (E_a) próximas, sendo a primeira (triglicerídeo e metanol gerando diglicerídeo e metil-éster) a que apresenta maior E_a . Como normalmente existe excesso de metanol, considera-se que, uma vez vencida esta etapa limitante, a reação caminha até o final e os intermediários (diglicerídeos e monoglicerídeos) não irão estar presente em quantidade significativa.

Como foi visto na revisão bibliográfica, Turner (2005) afirma que a modelagem da reação de produção de biodiesel ainda não é muito bem conhecida. Portanto, como ponto de partida para a inserção das reações no HYSYS, foram consideradas primeiramente reações de conversão, que são simplificações da realidade, e em seguida reações cinéticas, conforme descrito a seguir.

Reações de conversão

Reações de conversão são o tipo mais simples que o HYSYS é capaz de modelar. A vantagem deste tipo de abordagem é a facilidade, pois para descrever uma reação desse tipo, são necessários somente os coeficientes estequiométricos e uma taxa de conversão, que podem ser obtidos da teoria: da estequiometria da reação, 1 mol de triglicerídeos derivam para 3 mols de ésteres. Sabendo a massa dos componentes, têm-se uma estimativa teórica para o rendimento. Outra possibilidade é a utilização do prévio conhecimento prático do processo.

Se existirem dados disponíveis, o HYSYS permite a inserção de equações para descrever o comportamento da conversão com a temperatura, através da inserção de uma

equação do segundo grau, devendo-se especificar os coeficientes C_i da equação (3.13) (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009b):

$$\eta(\%) = C_o + C_1T + C_2T^2 \quad (3.13)$$

com a temperatura T em Kelvin.

Zhang et al. (2003) realizaram um procedimento semelhante, considerando uma taxa de conversão fixa, $C_o = 95\%$, $C_1 = C_2 = 0$, compatível com o que é observada em casos de catálise básica. Esta mesma taxa de 95% foi considerada neste trabalho.

A desvantagem desta abordagem está na perda de detalhamento, pois esta simplificação não considera o efeito do excesso de reagentes, que é uma das estratégias para garantir o andamento da reação no sentido da formação de metil ésteres. Somente são utilizados os três moles estequiométricos, e o restante é ignorado e não influencia na conversão.

Reações cinéticas de taxa simples

A consideração de dados cinéticos permite modelar a dependência da reação com a temperatura do reator e quantidade de reagentes (Princípio de Le Chatelier). O modelo fica mais próximo do que ocorre na realidade, mas parâmetros adicionais são necessários para a descrição da reação.

Como o nome sugere, é possível modelar a velocidade que uma reação ocorre, trabalhando com o conceito de constante de taxa (k). Supondo uma reação simples do tipo $A + B \rightarrow C$, a velocidade com que o produto C é formado (ou que a concentração $[C]$ aumenta) é dada pela equação (3.14):

$$\frac{d[C]}{dt} = k(T)[A]^m[B]^n \quad (3.14)$$

onde m e n são chamados ordens, que são determinadas empiricamente e dependem do mecanismo da reação.

Uma taxa de reação relativamente simples, mas que possui boa precisão é calculada pela equação de Arrhenius (LEVENSPIEL, 1999):

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.15)$$

onde A é o fator pré-exponencial (sua unidade é a mesma da taxa), E_a é a energia de ativação da reação (em Joules ou calorias por mol), R é a constante universal dos gases (que deve estar com unidades compatíveis com a energia de ativação e temperatura) e T

é a temperatura em Kelvin.

Os parâmetros da equação de Arrhenius implementados no modelo do HYSYS foram retirados de artigos da literatura. A energia de ativação foi assumida como 63.000 J/mol (NOUREDDINI; ZHU, 1997; MJALLI et al., 2009) e o fator pré-exponencial foi da ordem de $1,0 \times 10^{12}$ (DOELL; KONAR; BOOCOOCK, 2008; MJALLI et al., 2009). Para garantir a aplicabilidade do modelo, somente foram considerados artigos cuja parte experimental fora realizada nas mesmas condições propostas neste trabalho, ou seja reação catalisada por base em meio homogêneo. As reações que ocorrem no sentido inverso (consumo de produtos) tiveram seus parâmetros zerados, ou seja, não foram consideradas.

Ao contrário da situação de reações de conversão, neste caso o andamento da reação é influenciado pela quantidade de metanol: quanto maior o excesso, maior a conversão, até que se atinja uma saturação. Este fenômeno ocorre devido ao deslocamento do equilíbrio para o sentido de formação de produto, e condiz com o que ocorre na realidade. Os dois casos foram implementados paralelamente e serão comparados na seção de resultados.

3.2.4 Caso de simulação (*simulation case*)

O caso de simulação é o ambiente de trabalho do pacote HYSYS, onde são adicionados todos os equipamentos presentes no fluxograma proposto, ou seja, na sequência de unidades de processo que serão percorridas pela matéria-prima de entrada, bem como todas as linhas energéticas e de material. As linhas de energia representam a transferência de calor (retirada ou adição) e são medidas em Watts e as linhas materiais representam a transferência de massa e são medidas em kg/h. Por padrão, o HYSYS adota a seguinte diferenciação: correntes energéticas são vermelhas e as materiais são azuis. Enquanto o modelo ou algum equipamento não converge, ambas as linhas possuem um tom mais apagado, para facilitar a busca por erros.

O HYSYS possui uma biblioteca completa de válvulas, bombas, colunas em uma paleta de criação. Os equipamentos disponíveis podem ser encontrados no manual de simulação (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009a).

Considera-se que a planta opera em estado estacionário, pois segundo a própria Aspen-tech, o desenvolvimento da simulação deve ser: primeiro o modelo deve ser bem estudado e compreendido no estado estacionário e depois adaptado para o regime dinâmico (ou transiente).

Solvers

As equações que o HYSYS desenvolve para o modelo fenomenológico nas diferentes unidades de processo, por exemplo na etapa de reação ou de separação de produtos, podem ser equações diferenciais parciais, com diferentes condições de contorno, segundo o caso de simulação. O *solver* padrão do HYSYS tenta resolver numericamente estas equações através de três métodos. Inicialmente, utiliza-se o método de Newton (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009a). Este é um método iterativo, que necessita de uma estimativa inicial ou vetor de estimativas ($x^{(0)}$), o valor da(s) função(ões) e suas derivadas no ponto da estimativa.

Estes dados relacionam-se em um sistema multivariável conforme a equação (3.16):

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - J^{-1}(x^{(k)})F(x^{(k)}) \quad (3.16)$$

onde J^{-1} é o inverso da matriz Jacobiana, obtida a partir da matriz de funções F , que representa as equações do modelo e o índice k é a número da iteração.

Se este método não convergir, automaticamente o HYSYS tenta aplicar um método de Newton parcial, denominado *Rate Iterated*, onde os elementos que não estão na diagonal da matriz Jacobiana do sistema são assumidos como sendo zero (uma simplificação do modelo original, onde os acoplamentos entre as variáveis não são considerados). Se este método ainda não convergir, o HYSYS tenta uma terceira alternativa, *Rate Integrated*, fazendo a integração numérica das equações de taxa até que as derivadas no tempo sejam zero (ou seja, atingiu-se o estado estacionário) (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009a).

Para a etapa de reação, definiu-se um valor de tolerância igual a $1,0 \times 10^{-5}$ e número máximo de iterações igual a 200.

Para as colunas de destilação, o método utilizado foi o *HYSIM Inside-Out*, que é o padrão do HYSYS para destiladoras e possui boa aplicabilidade (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009a), com tolerância de $1,0 \times 10^{-4}$ e número máximo de iterações $N_{max} = 10000$. Justifica-se o maior número máximo de iterações (do que no *solver* do reator) devido ao fato de que a coluna necessita de mais cálculos para realizar o equilíbrio em cada estágio de separação e descrever a composição de diversas correntes multi-componentes (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009a).

3.3 ESTIMAÇÃO DE PROPRIEDADES DO BIODIESEL

A partir de cálculos de balanço de massa e energia, o HYSYS é capaz de calcular algumas propriedades do fluido e também fornecer o perfil de concentração de metil-ésteres na corrente de saída, em base molar ou mássica. Estes dados serão utilizados para calcular as propriedades do biodiesel, que são regulamentados por um padrão definido pela ANP (conforme consta no capítulo 2). As propriedades avaliadas são a densidade, viscosidade e o índice de iodo.

Como o metil-linoleato não foi considerado, as equações que consideram diretamente a composição do biodiesel (viscosidade e o índice de iodo) podem apresentar erros.

3.3.1 Densidade

O HYSYS utiliza a equação de Yen-Woods para estimar a densidade (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009b; VALDERRAMA; ZARRICUETA, 2009):

$$\rho = \rho_c \left[1 + \sum_{i=1}^4 k_i (1 - T_r)^{i/3} \right]$$

$$k_1 = 17,4425 - 214,578Z_c + 989,625Z_c^2 - 1522,06Z_c^3$$

$$\text{Se } Z_c < 0,26 : k_2 = -3,28257 + 13,6377Z_c + 107,4844Z_c^2 - 384,211Z_c^3$$

$$\text{Se } Z_c > 0,26 : k_2 = 60,2091 - 402,063Z_c + 501,0Z_c^2 + 641,0Z_c^3 \quad (3.17)$$

$$k_3 = 0$$

$$k_4 = 0,93 - k_2$$

sendo Z_c o fator de compressibilidade crítico ($Z_c = p_c V_c / RT_c$), ρ_c a densidade crítica ($\rho_c = \bar{M} / V_c$) e T_r a temperatura reduzida.

3.3.2 Viscosidade

A viscosidade é uma grandeza dependente da temperatura. Portanto, através de bases teóricas e interpolações de dados experimentais, desenvolveram-se várias relações para estimar a viscosidade de um líquido em uma dada temperatura. Essas relações são baseadas em dois, três ou mais coeficientes. Uma lista completa destas relações pode ser encontrada em Viswanath, Gosh e Dunn (2007).

O padrão do HYSYS é estimar a viscosidade através da equação de Twu (ASPEN-

TECH TECHNOLOGY, 2009b). Esta equação considera uma expansão da seguinte forma:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 + \dots \quad (3.18)$$

onde \mathbf{v}_0 é um valor de referência (tabelado ou estimado), \mathbf{v}_n são os termos de perturbação de n -ésima ordem, avaliados a partir da temperatura de ebulição e do peso específico do líquido estudado (TWU, 1985). Deste modo, o valor atual da viscosidade (\mathbf{v}) irá aumentar ou diminuir, dependendo das condições em que o líquido se encontra, que irão impactar nos termos de perturbação (\mathbf{v}_n).

Esta opção mostrou-se insatisfatória, pois a viscosidade calculada pelo HYSYS apresentou erro elevado com relação ao dado da literatura, possivelmente pelo fato da equação de Twu ter sido desenvolvida para petróleo e seus derivados, nas temperaturas de 100°F ou 210°F.

Surge como alternativa o método de predição da viscosidade do biodiesel proposto por Allen et al. (1999). Neste trabalho foi feita uma adaptação da equação de Grundberg-Nissan, segundo a equação (3.19):

$$\ln v_M = \sum_{i=1}^N x_i \ln v_i + \sum_{i,j=1}^N \sum_{i \neq j} x_i x_j G_{ij} \quad (3.19)$$

onde x_i é a fração molar do componente i da mistura, cuja viscosidade é v_i , G_{ij} é um fator de interação entre os componentes i e j ($i \neq j$), e o subíndice M se refere ao valor da propriedade do biodiesel (ou, mistura de metil-ésteres).

Os autores sugerem que o biodiesel é composto por ésteres de ácidos graxos cuja estrutura é parecida, logo não interagem entre si (ou interagem muito pouco) e se comportam como se fossem componentes isolados, logo o fator G é nulo. A equação utilizada é, portanto:

$$\ln v_M = \sum_{i=1}^N x_i \ln v_i \quad (3.20)$$

O valor da viscosidade de cada metil-éster é conhecido, conforme a Tabela 3.5 (KNOTHE et al., 2006). Os valores medidos referem-se à viscosidade medida na temperatura de 40°C.

Tabela 3.5: Propriedades de metil-ésteres presentes no biodiesel

Metil Éster	ν (cSt)
M-Oleato	4,45
M-Palmitato	4,32
M-Estereato	5,61
M-Linoleato	3,64

O HYSYS calcula os balanços de massa específicos e fornece o perfil de concentração dos metil-ésteres. Logo é possível substituir os valores de fração molar e viscosidade na equação (3.20) e obter a viscosidade da mistura.

Esta abordagem apresentou melhores resultados para a viscosidade do que os obtidos pelo HYSYS com a equação padrão.

3.3.3 Índice de iodo

Para a estimação desta propriedade, foi utilizado o método de Gopinath, Puhan e Nagarajan (2009), ou seja, utilizando uma regressão com valores deste índice em função da composição de metil ésteres em massa de diferentes tipos de biodiesel. A equação utilizada foi:

$$I_{iodo} = 35,9 - 0,212y_{\Delta 16,0} + 0,660y_{\Delta 18,0} + 0,448y_{\Delta 18,1} + 1,23y_{\Delta 18,2} + 1,73y_{\Delta 18,3} \quad (3.21)$$

onde y_i é a fração mássica de cada metil éster, sendo $\Delta 16,0$ o metil-palmitato, $\Delta 18,0$ o metil-estereato, $\Delta 18,1$ o metil-oleato, $\Delta 18,2$ o metil-linoleato e $\Delta 18,3$ o metil-linolenato. Esta nomenclatura representa o número de carbonos e de ligações duplas da cadeia.

3.4 CONCLUSÃO

Com este capítulo, está definida a metodologia que será utilizada neste trabalho. Destaca-se que um modelo de simulação da produção do biodiesel foi implementado no pacote HYSYS, onde criou-se um caso de simulação e os passos utilizados para este fim são detalhados. Modelos de todos os equipamentos e componentes químicos envolvidos são incluídos no fluxograma produtivo. Destes, os metil-ésteres que compõem o biodiesel, foram utilizados da biblioteca padrão do pacote. Já os triglicerídeos, que compõem os óleos vegetais, foram incluídos como componentes hipotéticos a partir de suas propriedades, que foram estimadas com o método de contribuição de grupos ou retiradas de fontes da literatura. O método utilizado foi o de Ambrose, que apresenta erro absoluto médio para

as propriedades críticas inferior a 0,7% para a temperatura, 4,6% para a pressão e 2,8% para o volume.

Além disso, foram adicionadas simplificações da transformação de triglicerídeos em biodiesel que desconsideram reações intermediárias, dado o excesso de reagentes e o fato que as reações são muito mais rápidas no sentido de formação de produtos.

Das propriedades do biodiesel, vale lembrar que a densidade é estimada pela equação de Yen-Woods (equação (3.17)), a viscosidade pela relação de Grundberg-Nissan adaptada (equação (3.20)) e o índice de iodo por uma equação obtida por regressão (equação (3.21)). No capítulo a seguir, será realizada uma verificação do modelo, para apurar se o modelo faz o que lhe é proposto e averiguar a qualidade da estimativa. Os métodos propostos neste capítulo impactam diretamente nestes dois pontos.

4 SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são descritas e analisadas as simulações realizadas com o modelo proposto no Capítulo 3. Através da simulação, diferentes configurações e condições de operação da planta de produção do biodiesel são avaliadas. O uso de diferentes matérias-primas de óleos e sua conversão para o biodiesel são considerados, calculando o rendimento do processo e o valor de algumas propriedades do combustível final.

Duas alternativas de casos de simulação (diferentes fluxogramas do processo) são propostas, detalhando equipamentos, composição de linhas e gasto de utilidades, bem como alguns rendimentos. Além disso, uma etapa de verificação do modelo é proposta, comparando resultados de simulação com os obtidos da literatura.

A simulação de misturas de óleos é feita no HYSYS através do balanço de massa. Ao criar diferentes linhas materiais no HYSYS para cada óleo (conforme a Tabela 3.1, e especificando temperatura, pressão e vazão para cada uma) e misturá-las em reator, o balanço de massa componente a componente é calculado. Sendo assim, é possível simular o *blend* através da alteração na composição do reagente. Um exemplo simples deste balanço é supor uma corrente A de 2 kmol/h, composta por 50% trioleína e 50% tripalmitina, que é misturada com uma corrente B de 3 kmol/h, composta por 50% tripalmitina e 50% triestearina. O resultado será uma corrente de 5 kmol/h, composta de 20% trioleína, 50% tripalmitina e 30% triestearina.

4.2 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O rendimento global de uma planta (γ), que será utilizado ao longo das análises, é definido pela equação (4.1):

$$\gamma = \frac{F_{biodiesel}}{(F_{oleo+metanol} - F_{metanolrecuperado})} \quad (4.1)$$

onde F_i é a vazão mássica da corrente i (conforme o fluxograma conceitual do processo, mostrado na Figura 4.1).

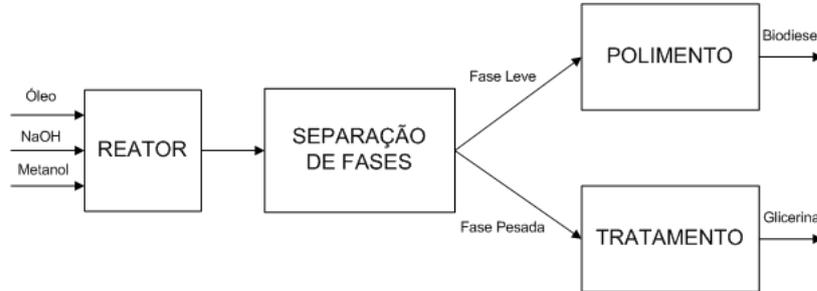


Figura 4.1: Fluxograma utilizado para o processo de produção do biodiesel

Segundo a Figura 4.1, a mistura de metanol com NaOH é adicionada em excesso no reator junto com o óleo a ser convertido. A temperatura é mantida na faixa dos 60°C e a reação dura em torno de 2 horas. O caldo bruto que sai do reator possui metil-ésteres e glicerol, bem como reagentes não utilizados (metanol, triglicerídeos e NaOH).

A etapa de polimento da fase leve corresponde a uma separação em uma coluna de destilação à vacuo. O vácuo é justificado pela necessidade de manter as temperaturas abaixo dos 250°C, pois segundo Zhang (2002), os metil-ésteres estão sujeitos a decomposição térmica acima desta faixa. Neste polimento, o biodiesel terá seus teores (em massa) de água e metanol corrigidos para o padrão da ANP, que é inferior a 0,5% de água e inferior a 0,2% de metanol (ANP, 2008). Esta coluna apresenta duas saídas: do refeedor saem os metil-ésteres, que é o biodiesel pronto para ser resfriado e estocado. Do topo da coluna (estágio 1), sai uma fração vapor, que contém água e metanol.

A partir do fluxograma geral da Figura 4.1, duas possibilidades de separação de fases geram os seguintes casos de simulação:

- Caso A: separação de fases ocorre com o auxílio de uma lavagem com água
- Caso B: separação de fases é feita por decantação (em um tanque horizontal).

Em seguida, os resultados para cada caso são apresentados, considerando conversão, consumo de matérias-primas e custo da implementação.

O preço de alguns insumos usados no modelo são listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Preço de compostos utilizados no processo (dados de novembro/2009)

Composto	Preço (R\$/ton)
Óleo de Soja (degomado)	1.863,00 ^[1]
Óleo de Girassol (bruto)	2.070,00 ^[1]
Óleo de Algodão	1.881,00 ^[1]
Óleo de Canola	2.236,00
Óleo de Palma (Dendê)	2.290,00 ^[1]
Óleo de Mamona	4.020,00 ^[1]
Metanol (Granel, Pureza 99,90%)	1.200,00 ^[2]
Glicerina Loira - 80% mínimo	100,00 ^[2]
Hidróxido de Sódio	1.680,00 ^[3]
Referências: ^[1] UFV (2009); ^[2] Aboissa (2009); ^[3] Petrobras (2009)	

Na Tabela 4.1, o óleo de algodão teve seu valor ajustado para 10% acima do original que consta na referência (R\$1.710,00 por tonelada) para o óleo bruto, para incorporar o custo do refino do óleo. Mesmo assim, o preço considerado para o óleo de algodão ficou próximo ao do óleo de soja, que foi o menor. Uma provável explicação para isso é que o óleo de algodão é um subproduto da sua cadeia produtiva, que tem como foco principal a produção de matéria-prima para a indústria têxtil.

O preço do óleo de canola teve seu valor adotado como 20% superior ao de soja, pelo fato deste óleo não possuir grande produção voltada para a produção de biodiesel no Brasil. No entanto, este óleo tem sua importância por ser o mais utilizado na Alemanha (WDA, 2009), que por sua vez é o maior produtor de biodiesel do mundo.

4.2.1 Verificação do modelo

O modelo proposto passou por uma etapa de verificação, na qual as propriedades do óleo e do biodiesel foram calculadas no HYSYS e confrontadas com valores obtidos em artigos da literatura. Dos dados disponíveis na literatura, somente foram considerados artigos sobre a transesterificação homogênea com metanol, em meio alcalino.

Considerando primeiramente os óleos vegetais, são criadas correntes de produtos (linhas) do HYSYS com a composição em massa segundo a Tabela 4.2, na temperatura de 25°C, pressão de 1 atm e vazão molar de 1 kmol/h.

Tabela 4.2: Composição em massa de óleos vegetais criados no HYSYS

Óleo	Composto			
	Trioleína	Triestearina	Tripalmitina	Trilinoleína
Soja	0,2481	0,0291	0,1079	0,6149
Algodão	0,1327	0,0089	0,2833	0,5751
Canola	0,6876	0,0093	0,0383	0,2647

A composição da Tabela 4.2 já considera a exclusão do composto trilinolenina. As linhas de processo tiveram suas densidades calculadas pelo HYSYS e os dados obtidos são confrontados com valores encontrados em Campestre (2009). O valor desta propriedade é diretamente dependente da estimação de propriedades críticas por contribuição de grupos, de acordo com a equação (3.17). Os erros encontrados são apresentados na Tabela 4.3:

Tabela 4.3: Propriedades de óleos vegetais (valores obtidos pelo HYSYS e da literatura)

Propriedade	Fonte	Composto		
		Óleo de Soja	Óleo de Canola	Óleo de Algodão
Densidade (kg/m ³)	HYSYS	948,8	998,2	940,8
	Literatura	919,0	917,0	919,0
	Erro	3,24%	8,62%	2,37%

De acordo com a Tabela 4.3, a densidade dos óleos, altamente dependentes da estimação realizada na inserção de triglicerídeos idealizados e descrita no capítulo 3, apresentou erro na faixa dos 3% a 8%. O modelo é capaz de distinguir os óleos de soja e algodão. Porém apresenta erro para o óleo de canola.

Não foi possível realizar a estimação de outras propriedades, por falta de métodos e valores confiáveis (por exemplo, para calcular a viscosidade do óleo, seria necessário conhecer o valor da viscosidade de cada triglicerídeo isolado).

Na sequência, uma abordagem bastante similar foi desenvolvida para os tipos de biodiesel destes óleos, desta vez, criando correntes de biodiesel de soja, algodão e canola conforme a Tabela 4.2, cujas composições em metil-ésteres adicionadas de teores de glicerol, metanol e água no limite permitido pela ANP são dadas pela Tabela 4.4. É importante ressaltar que esta abordagem foi adotada por ser independente das etapas de reação e de purificação.

Tabela 4.4: Composição em massa de diferentes tipos de biodiesel utilizados na verificação

Óleo	Biodiesel		
	Soja	Algodão	Canola
Metil-oleato	0,2458	0,1315	0,6876
Metil-estereato	0,0288	0,0088	0,0093
Metil-palmitato	0,1069	0,2806	0,0383
Metil-linoleato	0,6090	0,5697	0,2647
Água	0,0050	0,0050	0,0050
Metanol	0,0020	0,0020	0,0020
Glicerol	0,0025	0,0025	0,0025

As correntes de biodiesel de soja, algodão e canola tiveram suas propriedades calculadas pelo HYSYS e os dados obtidos são novamente confrontados com valores da literatura, segundo a Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Propriedades do biodiesel (valores obtidos pelo HYSYS e da literatura)

Propriedade	Fonte	Biodiesel		
		Soja	Canola	Algodão
Densidade (kg/m ³)	HYSYS	878,29	874,35	878,72
	Literatura	881,00 ^[1]	881,00 ^[1]	880,00 ^[1]
	Erro	-0,31%	-0,75%	-0,15%
Viscosidade (cSt)	HYSYS (*)	3,89	4,17	3,89
	Literatura	4,10 ^[1]	4,60 ^[1]	4,60 ^[1]
	Erro	-5,12%	-9,34%	-15,43%
Índice de iodo (g)	HYSYS	121,50	98,48	106,49
	Literatura	124,60 ^[1]	89,90 ^[1]	107,50 ^[1]
	Erro	-2,49%	-9,54%	-0,93%

Referências: ^[1] Albuquerque et al. (2009);
 Observação: (*) Viscosidade já calculada pela equação (3.20)

Analisando os dados da Tabela 4.5, é possível observar que a densidade apresentou baixo erro. O modelo foi bastante preciso ao calcular esta propriedade do biodiesel, que utiliza os ésteres presentes na biblioteca padrão do HYSYS.

Conforme já era esperado, a viscosidade e o índice de iodo apresentaram maior erro, pois são afetados diretamente pela ausência do metil-linolenato. No entanto, Yuan, Hansen e Zhang (2003) obtiveram erros de estimação de viscosidade na faixa de 3 a 31%, quando utilizaram a equação de Grundberg-Nissan e desconsiderando o fator G de interação entre os metil-ésteres, para calcular a viscosidade do biodiesel. No trabalho em questão, os metil-ésteres tiveram suas propriedades críticas estimadas por métodos de contribuição de grupos, não os triglicerídeos.

De uma maneira geral, os resultados obtidos apresentam coerência com a realidade,

no sentido que se observou maior densidade nos óleos do que no biodiesel.

Um outro indicador da qualidade do modelo é o erro numérico absoluto (ϵ_{abs}) do modelo (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009a). Ele é obtido como o desequilíbrio entre as vazões de entrada (F_i) de cada matéria-prima “*i*” e as vazões de saída (F_o) de cada produto “*o*”. As vazões de entrada e saída foram relacionadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Vazões das entradas e saídas do modelo

Reagente	Tipo	Vazão Mássica (kg/h)
Óleo Vegetal	Entrada	872,80
Metanol	Entrada	288,38
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Entrada	20,00
Ácido Sulfúrico	Entrada	24,52
Subtotal Entrada		1205,70
Biodiesel	Saída	876,69
Metanol Recuperado	Saída	58,39
Glicerol Neutralizado	Saída	270,62
Subtotal Saída		1205,70

Calculando o erro numérico absoluto, considerando os valores do HYSYS com seis casas decimais:

$$\begin{aligned}\epsilon_{abs} &= \sum_o F_o - \sum_i F_i = 1205,695904 - 1205,696856 \\ &= -0,000952 \text{kg/h}\end{aligned}\quad (4.2)$$

Como o erro absoluto apresentou valor próximo do zero, é possível concluir que o modelo respeita o balanço de massa, ou seja, o que entra no sistema também sai, não existindo perda ou geração de massa. Este valor também serve como um indicador de que não existem equipamentos desconectados no fluxograma. Deste valor é possível afirmar que o modelo apresenta precisão de quatro casas decimais.

Para avaliar o impacto deste valor, utiliza-se o erro relativo (ϵ_{rel}), definido como erro absoluto dividido pela soma das vazões de entrada de matérias-primas:

$$\begin{aligned}\epsilon_{rel} &= \frac{\epsilon_{abs}}{\sum_i F_i} \\ &= \frac{-0,000952 \text{kg/h}}{1205,696856 \text{kg/h}} \\ &= -7,89 \times 10^{-6}\end{aligned}\quad (4.3)$$

O erro relativo dá uma indicação da grandeza do erro comparado com o valor da

medida. Como este valor é baixo, pode-se afirmar que o modelo apresenta boa precisão, e a origem do erro absoluto é devido à solução numérica do sistema de equações.

A seguir, serão detalhados os diferentes casos de simulação descritos na seção anterior, levando em consideração a composição das linhas, consumo energético e rendimento global do processo.

4.3 CASO A

Este primeiro caso segue a abordagem proposta por Zhang (2002), ou seja, *downstream* realizado com lavagem de água e, em seguida, uma destilação à vácuo para separar metanol e metil-ésteres. Esta abordagem será estudada em um primeiro momento para analisar que diferenças surgem entre os modelos quando o óleo é tratado como uma mistura de triglicerídeos e não trioleína pura, como em Zhang (2002).

A lavagem com água é representada por uma coluna de absorção líquido-líquido atmosférica com seis pratos. O número de estágios da coluna é justificado pelo número de 5 ciclos na lavagem com água (conforme a seção de purificação do capítulo 2) e mais um prato de alimentação. A coluna apresenta duas saídas: a fase leve, rica em metil-ésteres, ainda possui traços de óleo vegetal, uma fração de água e uma maior parte de metanol não convertido. Já a fase pesada possui todo o glicerol produzido, metanol, NaOH e água. A fase leve é levada para um polimento em coluna de destilação, que apresenta 5 pratos e mais o refulvador. A saída do fundo da coluna é o biodiesel (que já está em conformidade com as normas da ANP) e a saída de topo é constituída pelo excesso de água retirado do biodiesel e alguns metil-ésteres.

Esta sequência de operações foi implementada no HYSYS e está apresentada na Figura 4.2.

O significado das correntes de produtos da Figura 4.2 é dado pela Tabela 4.9.

Tabela 4.7: Significado das diversas correntes do caso A.

Corrente	Significado
101	Óleo Vegetal (Matéria-Prima)
102	Metanol (Álcool da reação)
103	NaOH (Catalisador da reação)
104	Corrente de entrada do reator (Reagentes misturados)
105	Corrente de saída do reator (Produtos e excesso de reagentes)
106	Fase leve da coluna líquido-líquido (biodiesel bruto)
107	Fase pesada da coluna líquido-líquido
108	Biodiesel pronto
109	Água retirada do biodiesel bruto
110	Ácido Sulfúrico
111	Fase pesada neutralizada

Considerando a Figura 4.2 da esquerda para a direita, as correntes de metanol, catalisador e óleo vegetal são misturadas no equipamento MIX-100, de onde sai uma linha única que é bombeada para o reator principal (TQ-01), passando antes pelo trocador de calor TC-101 que irá aquecer os reagentes da temperatura ambiente (considerada como 25°C) para a temperatura de trabalho (60°C) com o uso de vapor de baixa pressão. A saída do reator é bombeada para a coluna de lavagem com água (LL-01), passando por um trocador de calor que irá resfriar de 60°C para 40°C. A água entra na coluna a uma vazão de 117 kg/h, já aquecida com vapor de baixa pressão para a temperatura de 90°C. Da coluna LL-01 saem duas correntes, compostas pelas fases leve e pesada. A fase leve deve ter o seu teor de água corrigido para o tolerável pela norma da ANP em uma coluna de destilação a vácuo (T-01), alimentada com vapor de alta pressão (Q-103). As duas saídas da coluna são: biodiesel pronto e a água retirada do biodiesel. O biodiesel final é resfriado para a temperatura de estocagem (30°C) com água de resfriamento. A fase pesada que saiu da coluna LL-01 é bombeada para um reator auxiliar (TQ-02), onde tem o seu teor de NaOH neutralizado com ácido sulfúrico. O líquido resultante é levado para descarte, ou seja, não foram considerados adicionais tratamentos para que o glicerol atinja grau comercial, pois seu valor de venda no Brasil é muito baixo, cerca de R\$100,00 por tonelada, conforme a Tabela 4.1.

Pelo fato do óleo de soja ser a matéria-prima mais utilizada no ponto de vista comercial, escolheu-se a conversão de 1 kmol/h de óleo de soja, partindo de condições ambientes (temperatura de 25°C e pressão de 1 atm), apenas para exemplificar as principais variáveis calculadas para as diversas correntes destacadas na Tabela 4.8.

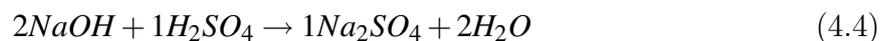
Como pode ser observado na Tabela 4.9, as linhas de metanol e hidróxido de sódio foram simplificadas como os compostos puros, ou seja, consideradas desprovidas de água e outros contaminantes.

Comparando as correntes 105 e 101, observa-se a diminuição da concentração de triglicerídeos e o aumento da concentração de glicerol e metil-ésteres, o que sugere que de uma maneira geral, as reações estão corretamente descritas no reator T-01.

Na corrente 109 de água retirada do biodiesel é evidenciada perda de produto, na concentração de metil-linoleato. Uma possível explicação pode ser que a grande quantidade de calor introduzida na coluna, necessária para a evaporação da água presente no biodiesel, ocasionou também evaporação deste composto. Ou ainda, existe a possibilidade de que ocorra um erro no modelo: o arraste de metil-linoleato na coluna pode ter acontecido por limitações na equação de estado.

A composição de triglicerídeos do óleo de entrada (linha 101) é bem próxima da composição de metil-ésteres no biodiesel (108). Ainda na corrente 108 é destacado a ausência de água e metanol, e presença de triglicerídeos residuais na concentração de 2,57%. Este combustível está dentro da norma, que exige teor de ésteres mínimo de 96,5% (ANP, 2008).

Finalmente, observa-se também que quando a linha 107 é neutralizada pela linha 110, ocorre o surgimento do sal Na_2SO_4 na linha 111, conforme a reação representada na equação (4.4):



4.3.1 Conversões

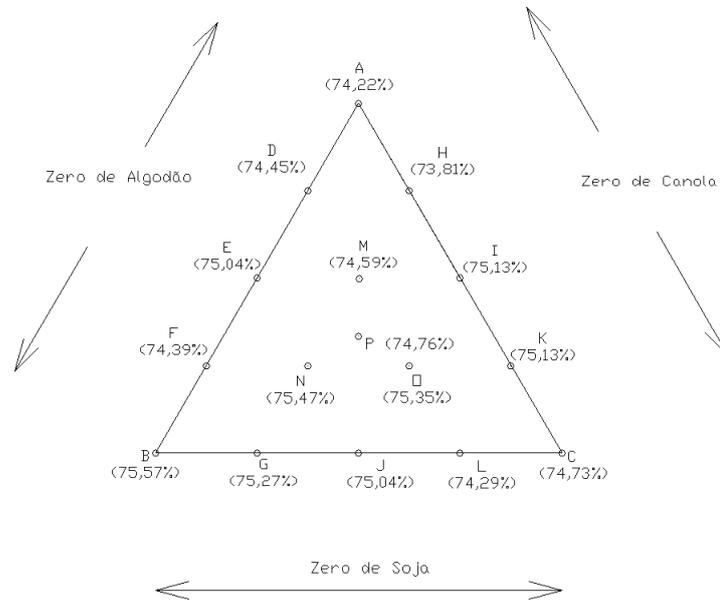
A incorporação de fontes alternativas de matérias-primas deve ser uma boa estratégia para, no longo prazo, diminuir a dependência da soja no setor da produção de biodiesel. Esta simulação visa auxiliar no processo de tomada de decisão e aumento do conhecimento do processo, acompanhando mudanças nas composições das correntes e variáveis de processo.

Para simular esta incorporação, a alimentação de óleo vegetal (linha 101 do fluxograma da Figura 4.2) foi alterada alterada para diferentes composições de óleo de algodão, canola e soja, segundo a Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Diferentes composições da alimentação de óleo vegetal

Alimentação	Óleo de soja	Óleo de canola	Óleo de algodão
A	100,0%	0,00%	0,00%
B	0,00%	100,0%	0,00%
C	0,00%	0,00%	100,0%
D	75,0%	25,0%	0,00%
E	50,0%	50,0%	0,00%
F	25,0%	75,0%	0,00%
G	0,00%	75,0%	25,0%
H	75,0%	0,00%	25,0%
I	50,0%	0,00%	50,0%
J	0,00%	50,0%	50,0%
K	25,0%	0,00%	75,0%
L	0,00%	25,0%	75,0%
M	50,0%	25,0%	25,0%
N	25,0%	50,0%	25,0%
O	25,0%	25,0%	50,0%
P	33,4%	33,3%	33,3%

Primeiramente, consideram-se reações simples de conversão fixa em 95%. Os rendimentos (γ) obtidos são apresentados na Figura 4.3.

**Figura 4.3:** Rendimento do caso A (reações de conversão)

As diferentes alimentações A-P da Tabela 4.10 resultam em pontos dispostos neste gráfico triangular, de vértices A, B e C, onde estão os óleos puros de soja, canola e algodão, respectivamente. A concentração do óleo diminui à medida que se afasta dos vértices ao longo dos lados do triângulo. A concentração é variada a cada 25%, com um ponto central (P) que possui os três óleos em igual concentração.

Analisando a Figura 4.3, e sabendo que a conversão triglicerídeos \rightarrow metil-ésteres

é fixa em 95%, observa-se uma pequena diferença entre os rendimentos, possivelmente por alguns óleos serem mais pesados do que outros. O maior rendimento (75,57%) é encontrado na alimentação B (somente óleo de canola), enquanto que o menor (74,22%) é encontrado na alimentação A (somente óleo de soja) e a diferença absoluta entre estes dois valores é de 1,35%.

Com as equações (3.17), (3.20) e (3.21), foi possível calcular as propriedades do biodiesel para cada alimentação. O valor desta estimativa encontra-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Propriedades do biodiesel, considerando conversão fixa (Caso A)

Alimentação	Densidade [kg/m ³]	Viscosidade [cSt]	Iodo [g]
A	874,89	3,860	117,309
B	873,89	4,120	95,855
C	875,53	3,857	103,283
D	874,60	3,925	111,782
E	874,35	3,988	106,549
F	874,08	4,059	100,498
G	874,31	4,053	97,596
H	875,05	3,861	113,514
I	874,24	3,857	110,718
J	874,35	3,988	106,549
K	875,39	3,856	107,154
L	875,12	3,924	100,909
M	874,79	3,924	108,308
N	874,55	3,986	103,298
O	874,97	3,920	105,243
P	874,76	3,945	105,354

É possível observar na Tabela 4.11 que as propriedades variam conforme a alimentação. O desvio padrão é capaz de fornecer uma ideia da dispersão dos dados. Para a densidade este valor é de 0,47 kg/m³, para a viscosidade 0,08 cSt e para o índice de iodo 5,73 g. Todos os valores estão de acordo com a especificação da ANP, que exige valores de 850 a 900 kg/m³ para a densidade, 3,0 a 6,0 cSt para a viscosidade e um índice de iodo menor de 120,0 g.

Em seguida, considerando os dados cinéticos apresentados na metodologia, chega-se aos dados presentes na Figura 4.4.

A troca da conversão fixa por uma conversão que varia com a temperatura e a concentração dos reagentes, ou seja, considerando a cinética das reações, trouxe novas informações além daquelas da Figura 4.3. Não foi possível computar o rendimento em diversas alimentações quando o óleo de canola estava presente, pois o *solver* do reator não conseguiu convergir, mesmo alterando parâmetros e critérios, como a tolerância e o passo do

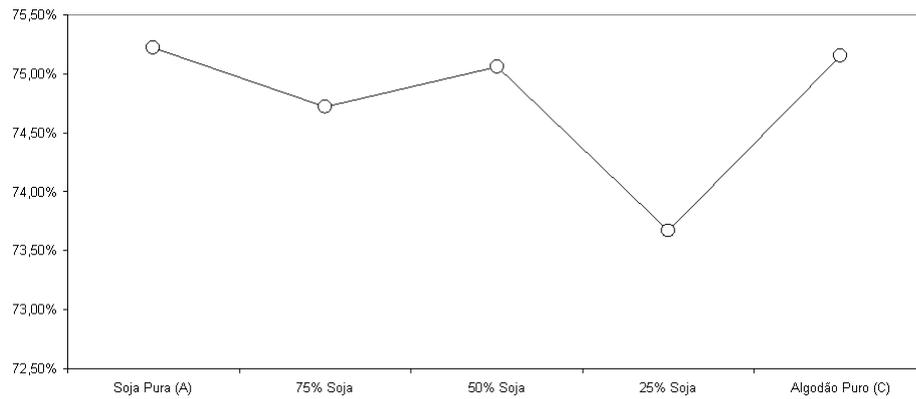


Figura 4.4: Rendimento do caso A (reações cinéticas)

algoritmo. Uma possível explicação para isso seria que os dados cinéticos da energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (A), foram retirados de artigos da literatura que consideravam a transesterificação do óleo de soja (Noureddini e Zhu (1997); Doell, Konar e Boocock (2008)). Como o óleo de algodão possui um perfil de triglicerídeos parecido com o óleo de soja (ambos possuem altas concentrações de trilinoleína), não foram observados problemas nas alimentações intermediárias do segmento AC, onde foi observada uma diferença absoluta de 1,0% até -1,5%, comparando com a conversão fixa. Isto indica que a simplificação dos cálculos em uma conversão fixa de 95% é uma boa aproximação relativa aos dados cinéticos considerados.

Não foi observado grande aumento no tempo computacional dos modelos com a troca de abordagem da reação. A coluna T-01 foi a operação que apresentou maior tempo para convergir, precisando de até 35 iterações para a tolerância de $1,0 \times 10^{-4}$, o que representou um tempo menor que 2 segundos para convergência total. Foi observado um grande impacto da temperatura do refervedor desta unidade de separação no rendimento da planta e um valor otimizado foi procurado para cada alimentação. Este valor variou de 204,0°C a 224,5°C.

Os combustíveis obtidos considerando dados cinéticos tiveram suas propriedades novamente estimadas, segundo a Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Propriedades do biodiesel, considerando reações cinéticas (Caso A)

Alimentação	Densidade [kg/m ³]	Viscosidade [cSt]	Iodo [g]
A	873,01	3,910	119,100
C	874,71	3,912	104,801
H	874,14	3,914	115,324
I	874,32	3,913	111,940
K	874,44	3,918	107,460

A troca de abordagem das reações também mudou o valor das propriedades, e o desvio padrão manteve-se o mesmo: para a densidade $0,47 \text{ kg/m}^3$, para a viscosidade $0,08 \text{ cSt}$ e para o índice de iodo $6,53 \text{ g}$. Na média, todas ficaram dentro do especificado pela ANP.

4.3.2 Análise econômica

Uma pergunta que pode ser feita é: qual o impacto que os diferentes rendimentos do processo têm nos custos de produção? Para responder isto, são considerados os rendimentos obtidos com rendimento fixo em 95% e o preço das matérias-primas listados na Tabela 4.1, bem como o preço de venda do biodiesel no leilão de novembro/09 da ANP, que foi de $\text{R}\$2.326,67/\text{m}^3$ (ANP, 2009b). Com estes dados é possível calcular o valor agregado (VLRG) de cada alimentação, definido pela equação:

$$VLRG = \left(\frac{\dot{m}_{bd} \$_{bd}}{\rho_{bd}} \right) - (\$_{oleo} \dot{m}_{oleo} + \$_{met} \dot{m}_{met} + \$_{cat} \dot{m}_{cat}) \quad (4.5)$$

onde \dot{m}_i é a vazão mássica (kg/h), $\$_i$ é o preço ($\text{R}\$/\text{kg}$) e ρ é a densidade, usando os subíndices $bd = \text{biodiesel}$, $oleo = \text{óleo vegetal}$, $met = \text{metanol}$, $cat = \text{catalisador}$.

Será considerada uma base de cálculo de um mês, a uma marcha de produção de 90% (aproximadamente $648 \text{ m}^3/\text{mês}$). As vazões de metanol e de catalisador foram respectivamente de $288,38 \text{ kg/h}$ e $20,00 \text{ kg/h}$ para todos os casos. O valor agregado de cada alimentação está na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Valor agregado para as alimentações do caso A

Alimentação	\dot{m}_{oleo}	\dot{m}_{bd}	Valor Agregado [R\$]
A	872,80	861,85	185.525,77
B	880,62	883,43	2.401,31
C	858,55	857,08	183.407,85
D	874,75	865,94	137.911,17
E	876,71	874,31	97.386,40
F	878,66	868,11	31.498,96
G	875,10	875,73	46.661,28
H	869,24	854,48	174.324,89
I	865,68	867,03	197.406,97
J	876,71	874,32	92.273,43
K	862,11	864,40	194.427,46
L	864,07	856,09	126.047,28
M	871,19	864,89	137.749,45
N	873,15	876,56	103.096,91
O	867,73	871,00	149.962,27
P	870,66	866,45	122.880,08

É possível observar da Tabela 4.13 que o biodiesel obtido da mistura de 50% de óleo de soja com 50% do óleo de algodão (alimentação I, $\gamma_I=75,13\%$) possui o maior valor agregado, mesmo apresentando um rendimento menor, porém próximo ao rendimento máximo (que ocorre na alimentação B, $\gamma_B=75,57\%$). Isto se deve aos custos envolvidos.

Esta relação de rendimento do processo com valor agregado motiva também a seguinte pergunta: qual deve ser o preço do óleo de algodão, por exemplo, para que o valor agregado seja igual ao da alimentação A (maior rendimento do processo)? Em outras palavras, quanto o preço do óleo de algodão nesta mistura deve subir para que a mistura não seja mais economicamente viável e somente óleo de soja seja utilizado?

Partindo da equação (4.5), e isolando o novo preço do óleo de algodão ($\$_{algod}^*$) chega-se a:

$$\$_{algod}^* = \left(-\frac{1}{\dot{m}_{algod}} \right) \left(VLRG_{soja} - \frac{\dot{m}_{bd}\$_{bd}}{\rho_{bd}} + \$_{met}\dot{m}_{met} + \$_{oleos}\dot{m}_{oleos} + \$_{cat}\dot{m}_{cat} \right) \quad (4.6)$$

Aplicando a equação (4.6) para a alimentação I, tem-se que o preço do óleo de algodão deve ser de R\$ 1.923,00, o que representa um aumento de 2,20%. Para a alimentação K (25% soja e 75% algodão), que apresentou o segundo maior valor agregado, o novo preço seria de R\$ 1.902,00, um aumento de 1,12%.

4.3.3 Consumo de utilidades

O consumo de utilidades demandado para as correntes energéticas (estão presentes na Figura 4.2 com as *tags* Q-10X e Eletr-X) está detalhado na Tabela 4.14, nas mesmas condições que foram elaboradas as Tabelas 4.8 e 4.9.

Pode-se observar na Tabela 4.14 que o consumo dos dois tipos de vapor é baixo. No entanto, existe um elevado consumo de água de refrigeração (quase 19000 kg/h para uma produção de aproximadamente 900 kg/h de biodiesel). Isto motiva ainda mais para a busca de um aproveitamento de troca de calor entre as correntes e um consciente uso dos recursos através da metodologia *pinch*.

Tabela 4.14: Consumo de utilidades no caso A

Utilidade	Corrente	Consumo
Vapor de Baixa Pressão	Q-101	41,68 kg/h
	Q-109	14,58 kg/h
	SUBTOTAL	56,26 kg/h
Vapor de Alta Pressão	Q-103	160,50 kg/h
Água de Refrigeração	Q-102	2819,00 kg/h
	Q-104	15864,83 kg/h
	SUBTOTAL	18683,83 kg/h
Energia Elétrica	Eletr-1	0,0242 kW
	Eletr-2	0,0246 kW
	Eletr-3	0,1139 kW
	Eletr-4	0,0399 kW
	Eletr-5	0,0089 kW
	Eletr-6	0,0002 kW
	Eletr-7	0,0085 kW
SUBTOTAL	0,2202 kW	

4.4 CASO B

Na segunda situação a ser estudada, retirou-se a coluna de lavagem com água e, em seu lugar, é colocado um decantador, que é uma abordagem bastante utilizada nas usinas atualmente instaladas no Brasil. Este equipamento é introduzido na simulação como um tanque horizontal, descontínuo e de grandes proporções, com tempo de residência elevado.

A separação das fases ocorre por diferença de densidade: a pesada, rica em glicerol, irá para o fundo do tanque e na sequência, passará por uma neutralização. A fase leve é rica em metil-ésteres e metanol, que são separados através de uma destilação à vácuo. Assim como no caso A, a coluna apresenta 5 pratos e mais um o refervedor.

A sequência de operações considerada no caso B está ilustrada na Figura 4.5.

Das linhas presentes na Figura 4.5, destaca-se o significado de cada uma (a composição estará presente na Tabela 4.17).

Tabela 4.15: Significado das diversas correntes do caso B

Corrente	Significado
101	Óleo Vegetal (Matéria-Prima)
102	Metanol (Álcool da reação)
103	NaOH (Catalisador da reação)
104	Corrente de entrada do reator (Reagentes misturados)
105	Corrente de saída do reator (Produtos e excesso de reagentes)
106	Fase leve do decantador (biodiesel bruto)
107	Fase pesada do decantador
108	Biodiesel pronto
109	Metanol recuperado
110	Ácido Sulfúrico
111	Fase pesada neutralizada

O começo deste fluxograma é o mesmo do caso anterior. Ocorre a mistura, o pré-aquecimento dos reagentes com vapor e o seu bombeio até o reator TQ-01. A saída do reator é bombeada para o decantador (V-100), passando por um trocador de calor que irá resfriar de 60°C para 30°C (temperatura de estocagem). Deste tanque horizontal saem a fase leve e a fase pesada. A fase leve deve ter o seu teor de metanol corrigido para o tolerável pela norma da ANP em uma coluna de destilação a vácuo (T-01), de onde sai biodiesel pronto e o excedente de metanol. O biodiesel final é resfriado novamente para a temperatura de estocagem (30°C) com água de resfriamento. A fase pesada que saiu do decantador é bombeada para um reator auxiliar (TQ-02), onde tem o seu teor de NaOH neutralizado com ácido sulfúrico. O líquido resultante é levado para descarte.

Como exemplo, escolheu-se a conversão de 1 kmol/h de óleo de soja (pelas mesmas considerações que no caso A), partindo de condições ambientes (temperatura de 25°C e 1 atm) e as variáveis das principais correntes são mostradas na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Propriedades das diversas correntes do caso B

Corrente	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão molar (kmol/h)	Vazão mássica (kg/h)
101	25,00	101,3	1,000	872,8
102	25,00	101,3	9,000	288,4
103	25,00	101,3	0,500	20,0
104	60,00	152,0	10,50	1181,0
105	60,00	101,3	10,50	1181,0
106	30,00	101,3	4,759	935,1
107	30,00	101,3	5,741	246,1
108	227,0	10,00	2,952	876,7
109	63,63	10,00	1,806	58,4
110	25,00	152,0	0,250	24,5
111	30,00	101,3	5,991	270,6

Conforme observado na Tabela 4.16, assim como no caso A, a maioria das linhas trabalha em pressões amenas, próximas da atmosférica, oscilando entre 101,3 kPa a 152,0 kPa, com excessão das linhas 108 e 109 que são as saídas da coluna T-01, que opera no vácuo. A maior temperatura também é de 204°C (na saída de fundo da coluna T-01). Neste caso também é respeitado o limite de 250°C para não ocorrer degradação de ésteres. Na Tabela 4.16 também se observa que, quando 1,00 kmol de óleo é introduzido, obtém-se 2,95 kmol de óleo, que é bem próximo da conversão teórica (que é 1,00 para 3,00).

Cada corrente desta possui a composição presente na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Composição das diversas correntes do caso B

Componente	Linhas										
	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111
Metanol	0,0000	1,0000	0,0000	0,2441	0,1648	0,0618	0,5563	0,0000	0,9899	0,0000	0,5059
NaOH	0,0000	0,0000	1,0000	0,0169	0,0169	0,0000	0,0813	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0332
Trilinoleína	0,6149	0,0000	0,0000	0,4543	0,0023	0,0223	0,0000	0,0237	0,0000	0,0000	0,0000
Trioleína	0,2481	0,0000	0,0000	0,1833	0,0001	0,0016	0,0000	0,0017	0,0000	0,0000	0,0000
Tripalmitina	0,1079	0,0000	0,0000	0,0797	0,0000	0,0001	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000
Triestearina	0,0291	0,0000	0,0000	0,0215	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0760	0,0000	0,3624	0,0005	0,0015	0,0000	0,3296
M-Linoleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4387	0,5542	0,0000	0,5905	0,0085	0,0000	0,0000
M-Oleato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1829	0,2311	0,0000	0,2464	0,0002	0,0000	0,0000
M-Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0800	0,1010	0,0000	0,1078	0,0000	0,0000	0,0000
M-Estereato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0216	0,0273	0,0000	0,0291	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
Na ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1312

Como pode ser observado na Tabela 4.17, a corrente 108 (biodiesel pronto) é destacada pela ausência de água e metanol, a presença de triglicerídeos residuais na concentração de 2,57% e teor de glicerol residual de 0,1%. Este combustível está dentro da norma, que exige teor de ésteres mínimo de 96,5% (ANP, 2008) e teor de glicerol total máximo de 0,25%.

A linha de metanol recuperado (corrente 109) apresenta pureza de 98,99%, o que permite que o metanol seja reinserido no sistema (ou considerado no cálculo do rendimento pela equação (4.1)). Assim como ocorreu no caso A, percebe-se uma concentração de metil-linoleato nesta linha, mas em concentração bem menor (0,85%). Pode ser que os dados presentes no HYSYS apresentem algum erro que levem o modelo a considerar uma evaporação deste componente.

4.4.1 Conversões

A alimentação de óleo vegetal (linha 101 do fluxograma da Figura 4.5) foi alterada segundo os pontos da Tabela 4.10. Assim como no caso A, em um primeiro momento foram consideradas reações simples de conversão fixa, e então se obtêm os rendimentos

(γ) presentes na Figura 4.6.

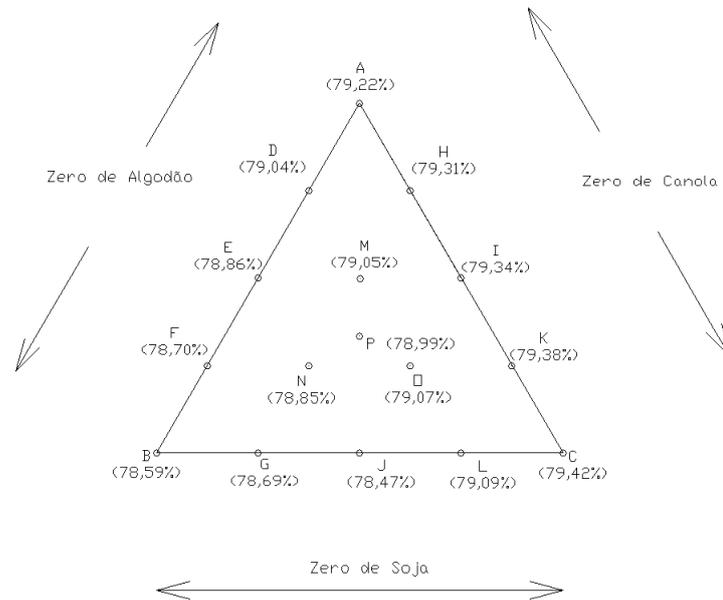


Figura 4.6: Rendimento do caso B (reações de conversão)

A conversão analisada neste fluxograma apresentou uma menor amplitude de variação entre os pontos de operação, de 0,84%, devido à diferença de densidade dos óleos. No caso anterior, foi observado 1,35%. Estes valores podem ter surgido pela troca da unidade de separação. O maior rendimento foi observado quando o óleo de algodão puro foi alimentado (alimentação C, com 79,42%), enquanto que o menor foi na alimentação B, do óleo de canola (78,59%).

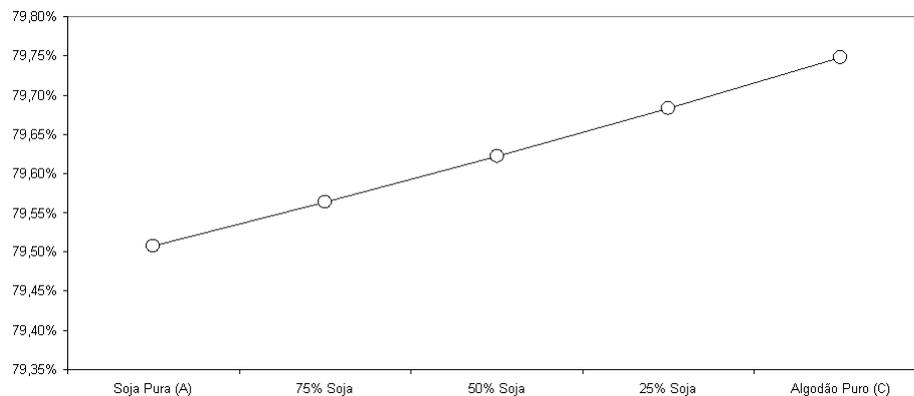
Assim como no caso anterior, as propriedades do biodiesel foram calculadas para cada alimentação. O valor desta estimativa encontra-se na Tabela 4.18.

Tabela 4.18: Propriedades do biodiesel, considerando conversão fixa (Caso B)

Alimentação	Densidade [kg/m ³]	Viscosidade [cSt]	I _{iodo} [g]
A	875,16	3,854	117,814
B	874,38	4,107	95,901
C	876,50	3,843	103,555
D	875,30	3,910	112,387
E	874,99	3,973	106,866
F	874,60	4,044	101,378
G	874,82	4,043	97,785
H	875,88	3,846	114,381
I	876,09	3,845	110,802
J	874,99	3,973	106,866
K	876,30	3,844	107,193
L	875,92	3,907	101,608
M	875,51	3,909	108,823
N	875,20	3,972	103,288
O	875,72	3,908	105,230
P	875,47	3,930	105,781

É possível observar na Tabela 4.18 que as propriedades também variam conforme a alimentação. Os desvios padrão foram calculados e para a densidade este valor é de 0,61 kg/m³, para a viscosidade 0,08 cSt e para o índice de iodo 5,63 g. Estes valores estão próximos aos obtidos no caso anterior e, na média, todas as alimentações estão dentro da norma da ANP.

Em seguida, introduzindo os dados cinéticos, chegou-se nos dados presentes no gráfico da Figura 4.7.

**Figura 4.7:** Rendimento do caso B (reações cinéticas)

Como era esperado, a troca da abordagem da reação trouxe novos dados que os da Figura 4.6. Foram observado novamente alguns problemas com convergência no reator principal, para alimentações que possuíam óleo de canola na composição. Neste novo caso,

o maior rendimento (79,75%) é encontrado na alimentação de óleo de algodão puro (C), enquanto que o menor (79,51%) é encontrado na alimentação de óleo de soja puro (AC), e a diferença entre estes dois valores agora é de 0,37%. Todos os rendimentos aumentaram em comparação à conversão fixa, variando de 0,19% no ponto A a 0,33% na alimentação C. A simplificação da conversão fixa de 95% neste caso também foi uma boa aproximação da cinética da reação.

Assim como no caso A, não foi observado grande aumento no tempo computacional dos modelos com a troca de abordagem da reação. Neste caso a coluna T-01 também foi a operação que apresentou maior tempo para convergir, com a mesma tolerância, num tempo menor que 2 segundos para convergência total. Neste caso, a temperatura do refervedor foi mantida em 227°C em todas as alimentações, independente da abordagem.

Os combustíveis obtidos tiveram suas propriedades novamente estimadas, segundo a Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Propriedades do biodiesel, considerando reações cinéticas (Caso B)

Alimentação	Densidade [kg/m ³]	Viscosidade [cSt]	I _{iodo} [g]
A	873,74	3,900	119,226
C	874,86	3,897	104,770
H	874,09	3,899	115,659
I	874,32	3,899	112,059
K	874,58	3,898	108,429

A troca de abordagem das reações também mudou o valor das propriedades. Os novos desvios padrão são de 0,68 kg/m³ para a densidade, 0,08 cSt para a viscosidade e 6,23 g para o índice de iodo. Na média, todas as alimentações ficaram com as propriedades dentro do especificado pela ANP.

4.4.2 Análise econômica

Para calcular o valor agregado de cada alimentação, utilizou-se novamente os dados da Tabela 4.1, e desta vez, considerando o metanol recuperado, conforme a equação (4.7).

$$VLRG = \left(\frac{\dot{m}_{bd} \$_{bd}}{\rho_{bd}} + \$_{mr} \dot{m}_{mr} \right) - (\$_{oleo} \dot{m}_{oleo} + \$_{met} \dot{m}_{met} + \$_{cat} \dot{m}_{cat}) \quad (4.7)$$

onde \dot{m}_i é a vazão mássica (kg/h), $\$_i$ é o preço (R\$/kg) e ρ é a densidade, para os subscritos bd = biodiesel, mr = metanol recuperado, oleo = óleo vegetal (de soja, canola ou algodão), met = metanol, cat = catalisador.

As vazões de metanol e de catalisador foram respectivamente de 288,38 kg/h e 20,00 kg/h, para todos os casos. Foi considerado a mesma marcha de 90% que no caso anterior, e os valores estão presentes na Tabela 4.20.

Tabela 4.20: Valor agregado para as alimentações do caso B

Alimentação	\dot{m}_{oleo}	\dot{m}_{bd}	\dot{m}_{mr}	Valor Agregado [R\$]
A	872,80	873,580	58,437	250.719,75
B	880,62	884,815	43,062	37.420,85
C	858,55	862,991	60,324	238.855,17
D	874,75	879,018	51,080	198.606,78
E	876,71	880,970	47,904	144.533,29
F	878,66	882,815	45,359	90.895,28
G	875,10	879,271	46,142	86.811,33
H	869,24	873,558	56,188	249.491,43
I	865,68	870,033	57,503	245.884,52
J	876,71	876,709	47,903	132.995,92
K	862,11	866,510	58,880	242.337,94
L	864,07	868,417	54,376	187.245,09
M	871,19	875,483	52,134	194.772,50
N	873,15	877,431	48,805	140.564,84
O	867,73	871,949	53,232	190.984,59
P	870,66	874,951	51,297	175.378,05

É possível observar da Tabela 4.20 que o biodiesel obtido do óleo da soja possui o maior valor agregado, seguido das misturas deste com o óleo de algodão. Com base nestes valores, uma possível análise que pode ser realizada é: qual deve ser a queda no preço do óleo de algodão (por possuir valor próximo ao de soja) para que o valor agregado seja igual ao da alimentação A? Partindo da equação (4.7), e isolando o novo preço do óleo de algodão ($\$_{algod}^*$) chega-se a:

$$\$_{algod}^* = \left(-\frac{1}{\dot{m}_{algod}} \right) \left(VLRG_{soja} - \frac{\dot{m}_{bd}\$_{bd}}{\rho_{bd}} + \$_{mr}(\dot{m}_{mr} - \dot{m}_{met}) + \$_{oleo}\dot{m}_{oleo} + \$_{cat}\dot{m}_{cat} \right) \quad (4.8)$$

Com os devidos cálculos, chega-se nos dados presentes na Tabela 4.21 (as alimentações que não possuíam óleo de algodão não foram consideradas).

É possível observar que nas alimentações onde ocorre mistura de óleo de soja e algodão (G, H, I e K) é necessária uma menor variação no preço do óleo, de -1% ou inferior. Para as misturas de óleo de canola e algodão são necessárias maiores variações de preço, de -8,8% na alimentação L (quando se tem 75% algodão e 25% de canola) a até -167,7% na alimentação G (mistura de 75% canola e 25% algodão).

Tabela 4.21: Novos preços do óleo de algodão e a % de variação comparada ao preço antigo

Alimentação	$\$_{algod}^*$ (R\$/kg)	% de variação
G	703,00	-167,75%
H	1.872,00	-0,47%
I	1.864,00	-0,93%
J	1.468,00	-28,10%
K	1.861,00	-1,08%
L	1.729,00	-8,80%
M	1.479,00	-27,20%
N	1.089,00	-72,73%
O	1.666,00	-12,89%
P	1.475,00	-27,55%

4.4.3 Consumo de utilidades

O consumo de utilidades demandado para as correntes energéticas (tags Q-10X e Eletr-X na Figura 4.5) está detalhado na Tabela 4.22, nas mesmas condições que foram elaboradas as Tabelas 4.16 e 4.17.

Tabela 4.22: Consumo de utilidades do caso B

Utilidade	Corrente	Consumo
Vapor de Baixa Pressão (150°C)	Q-101	41,68 kg/h
Vapor de Alta Pressão (250°C)	Q-103	262,10 kg/h
Água de Refrigeração (25°C)	Q-102	4187,00 kg/h
	Q-104	18456,00 kg/h
SUBTOTAL		22643,00 kg/h
Energia Elétrica	Eletr-1	0,0242 kW
	Eletr-2	0,0246 kW
	Eletr-3	0,1137 kW
	Eletr-4	0,0401 kW
	Eletr-5	0,0050 kW
	Eletr-6	0,0002 kW
	Eletr-7	0,0054 kW
SUBTOTAL		0,2132 kW

Pode-se observar na Tabela 4.22 que o consumo dos dois tipos de vapor é baixo. O vapor de baixa pressão é menos utilizado que no caso anterior (pois não precisou aquecer a água), enquanto que o consumo de vapor de alta pressão aumentou, devido ao maior volume de material que entra na coluna de destilação.

O gasto de água de refrigeração é maior que no caso A, pois como o biodiesel vai ficar estocado por um período de tempo considerável no decantador, ele deve ser resfriado e mantido a 30°C para evitar degradação do produto. O consumo de energia é menor, por

não precisar bombear a água de refrigeração, porém bastante próximo ao observado no caso A.

4.5 COMPARAÇÕES DOS CASOS A E B

A abordagem considerada no caso A, ou seja, coluna de lavagem com água, possui as seguintes vantagens: (i) o processo de purificação é mais rápido que no caso B, no qual o biodiesel passa por um processo mais lento de decantação; e (ii) o biodiesel que sai da coluna de destilação é livre de glicerol, hidróxido de sódio (catalisador) e metanol. A desvantagem é a introdução da água e as consequências que podem ocorrer (como perdas de produto). A presença de água exige monitoramento do processo a fim de que o produto final fique dentro das especificações. A consequência de níveis de água acima do permitido pode levar a hidrólise dos metil-ésteres em ácidos graxos, conforme relatado no capítulo 2 (na seção de estocagem e armazenamento de biodiesel). Estas reações de hidrólise não foram consideradas neste modelo.

As vantagens do caso B são: (i) o processo todo é mantido livre de água, e é assim que muitas usinas realizam a produção; e (ii) a espera no tanque de decantação pode ter a flexibilidade de atuar como um pulmão, abrigando o conteúdo do reator em uma parada de produção (por exemplo, de emergência ou para manutenção). A desvantagem é que o biodiesel fica com traços de glicerol e seus teores devem obrigatoriamente ficar dentro da especificação, ou seja, menor ou igual a 0,25% em massa (ANP, 2008).

Os dois casos apresentaram um consumo de utilidades parecido, sendo que o caso B possui maior demanda de água de refrigeração e de vapor de alta pressão e menor demanda de vapor de baixa pressão. Este caso será considerado no capítulo 5 a seguir para realizar a integração energética pela metodologia *pinch*.

O caso B apresentou maiores valores agregados e rendimentos, pelo fato de fornecer metanol em concentração alta o suficiente para considerar sua realimentação no sistema.

4.6 CONCLUSÃO

Neste capítulo, foram apresentados os resultados obtidos com o modelo de simulação da produção de biodiesel proposto no capítulo 3. Uma verificação foi realizada com alguns dados retirados da literatura, tanto para propriedades das matérias-primas, como para do combustível final. Os óleos vegetais de soja, canola e algodão tiveram seus valores de densidade calculados e foram encontrados erros na faixa de 3% a 8%. O biodiesel derivado

destas fontes teve seus valores de densidade, viscosidade e índice de iodo calculados. Assim como em procedimentos experimentais, foi observada maior densidade em óleos que no biodiesel, o que mostra coerência dos resultados. A densidade foi a propriedade que apresentou o menor erro, todos menores que 1%. A viscosidade e o índice de iodo apresentaram maiores erros, por serem diretamente dependentes das concentrações de ésteres do biodiesel. A viscosidade apresentou erros na faixa de 3% a 14%, o que foi compatível com outros artigos que realizaram procedimentos semelhantes, ou seja, usando a mesma equação logarítmica. Os erros do índice de iodo estiveram na faixa de 3% a aproximadamente 10%. É possível afirmar que a estimação de propriedades é realizada com boa exatidão.

Na sequência foram propostos dois fluxogramas, compostos de unidades de separação de biodiesel diferentes: o primeiro deles utilizou uma coluna de lavagem com água (caso A) e o segundo usou um tanque de decantação (caso B). O caso A possui uma purificação mais rápida, mas que insere água no sistema (que tem teores controlados pelo padrão da ANP). O segundo é mais lento e deixa o biodiesel com traços de metanol e glicerol (dentro do permitido), mas possui as vantagens de simular uma alternativa bastante utilizada em usinas reais. Além disso, cada alternativa de esquema de produção foi testada quanto a duas abordagens de reação de transesterificação: uma conversão fixa em 95% e outra considerando dados da cinética da reação (ou seja, varia conforme a quantidade de reagentes e a temperatura do meio).

Quanto ao rendimento, foi observado que as diferenças de densidade nos óleos geram pequenas diferenças de rendimento no combustível final, sendo que o caso B apresentou maiores rendimentos que o caso A. A troca da conversão fixa por uma conversão regida pela cinética revelou que os dados cinéticos da reação estão intimamente ligados com o óleo utilizado no experimento, uma vez que foi constatado que o reator operou perfeitamente com o óleo de soja e algodão (e misturas dos dois), mas não conseguiu convergir com o óleo de canola e suas misturas. Em ambos os casos, a troca de abordagem não impactou em aumento no tempo computacional, mas em alguns casos foram observadas alimentações que violaram a especificação da ANP quando ao índice de iodo. Isto já era esperado quando o óleo de soja estava presente, uma vez que o biodiesel obtido deste óleo já possui um valor deste índice de 124,6 g, conforme obtido na literatura.

O valor agregado do biodiesel obtido de misturas foi calculado, e foi possível observar que o óleo de soja possuiu o maior valor no caso B. Também foram consideradas situações hipotéticas, para ver qual deve ser a variação no preço do óleo de algodão para que este fique com o maior valor agregado encontrado. Com uma análise quantitativa deste tipo,

uma base para tomada de decisões é fornecida para analisar outros níveis de mistura e até mesmo novos cenários de preços, de acordo com a flutuação de oferta de óleos que existe no mercado.

5 INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será feita uma revisão bibliográfica dos conceitos e a teoria envolvidos na área de integração energética, como algumas leis da Termodinâmica e alguns tópicos de transferência de calor. A principal diferença entre estes dois termos é que a termodinâmica foca na interação do calor no equilíbrio dos estados da matéria, enquanto que a transferência de calor descreve os mecanismos e as taxas com que o calor é transferido. Estes dois conceitos complementares irão embasar a análise *pinch* (do inglês, estrangulamento), que produz como resultado uma rede de trocadores de calor, que visa o aproveitamento máximo do calor das linhas do processo.

A integração energética é uma abordagem de otimização de processos holística, ou seja, que tem foco no sistema como um todo. Ela considera as interações entre as operações de um processo, ao invés de otimizá-los um a um individualmente (KEMP, 2007). A técnica consiste em identificar corretamente metas energéticas (ou *targets*) e projetar redes de trocadores de calor, ocorrendo um maior acoplamento entre as unidades. O objetivo final é empregar de forma eficiente os recursos disponíveis e minimizar custos de produção.

Sabe-se que mudanças e melhorias em uma planta existente (técnica chamada de *retrofitting*) são mais difíceis e mais caras que o *design* de uma planta nova, e é possível que muitas ideias visando uma economia de energia tenham que esperar até o projeto de uma planta de próxima geração. Com a análise *pinch*, é possível prever de antemão o comportamento das correntes do sistema e a demanda de utilidades (inclusive em que temperatura e vazão elas devem ser fornecidas) para o projeto de uma nova usina (KEMP, 2007).

O estudo apresentado neste capítulo tem o objetivo de realizar uma análise preliminar da integração energética do fluxograma produtivo proposto no caso B do capítulo 5, supondo uma alimentação de óleo de soja puro. Os limites mínimos de demanda são calculados através da análise *pinch*, e uma integração energética heurística é apresentada,

através do *design* de uma nova rede de trocadores de calor.

5.2 REVISÃO SOBRE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Como foi apontado na introdução, a termodinâmica é a ciência que trata do papel do calor no equilíbrio de fases (INCROPERA et al., 2006). Sua primeira lei é importante para o estudo de transferência de calor, e afirma que a energia total de um sistema é conservada. A única possibilidade de ocorrer mudanças na quantidade de energia é a transferência de calor nos limites do sistema, ou quando se realiza trabalho (por exemplo, compressão ou expansão de fluidos). Esta afirmação pode ser traduzida na equação (5.1).

$$\Delta E_{total} = Q - W \quad (5.1)$$

onde ΔE_{total} é a mudança na energia total armazenada no sistema, Q é a quantidade líquida de calor transferido para o (ou pelo) sistema e W é a quantidade de trabalho líquido realizado no (ou pelo) sistema.

Para variar a temperatura de um sistema compreendido por uma linha de processo de vazão mássica \dot{m} (em kg/h), sem que ocorram mudanças de fases, o calor necessário é calculado pela equação (5.2):

$$\dot{Q} = \dot{m}c_p(T_o - T_i) \quad (5.2)$$

onde c_p é a capacidade térmica do material (a quantidade de energia fornecida a um quilograma de substância para que aumente a sua temperatura de 1 °C, na unidade de kJ/kg°C) e T_o e T_i são as temperaturas de saída e entrada do fluido.

A quantidade de calor Q pode ser introduzida no sistema de diferentes maneiras, e estas são o foco da transferência de calor. Uma melhor definição para esta transferência é como “a energia térmica em trânsito devido a uma diferença de temperatura no espaço considerado”, e este trânsito pode ocorrer de três modos (INCROPERA et al., 2006):

1. Condução: quando o gradiente de temperatura existe em um meio estacionário (um sólido ou um fluido), e a transferência ocorre em níveis atômicos ou moleculares.
2. Convecção: Em contraste com a condução, a convecção ocorre entre um fluido em movimento e a superfície que o envolve, através de dois fenômenos: (i) a difusão do calor (movimento molecular aleatório) que predomina na região da superfície (onde o fluido está estagnado); e (ii) o movimento macroscópico ou volumoso (*bulk*) do fluido.

3. Radiação: é a emissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas entre duas superfícies com diferença de temperatura, mesmo que não exista um material entre as duas, ou seja, no vácuo.

Quando se trata do estudo de processos industriais, constantemente existem linhas e fluidos em movimento, em uma situação de desequilíbrio, precisando de aquecimento ou resfriamento. Dentre os diversos tipos de equipamentos de troca de calor usados em indústrias de processos, o mais comumente utilizado é o trocador de calor de casco e tubos. Um esquema de seu funcionamento está representado na Figura 5.1 (SMITH, 2005).

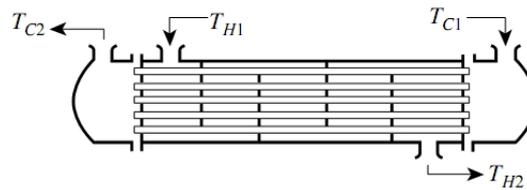


Figura 5.1: Trocador de calor de casco e tubos

No exemplo da Figura 5.1, o líquido a ser aquecido passará pelos tubos, entrando por T_{C1} e saindo em T_{C2} . Já o líquido a ser resfriado passará pelo casco, entrando por T_{H1} e saindo em T_{H2} . Aqui, cada líquido passa somente uma vez em seu compartimento. Se a região onde ocorre transferência de calor for observada com mais detalhe, chega-se na Figura 5.2.

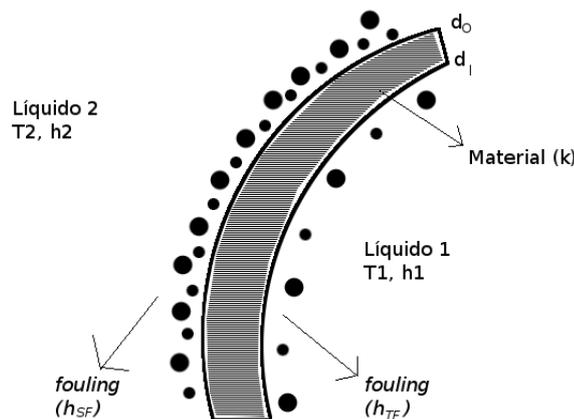


Figura 5.2: Detalhe da alocação dos fluidos no trocador de calor

Na Figura 5.2, supondo que os líquidos 1 e 2 estão em movimento, ocorrerá troca térmica por convecção entre o líquido 2 e a superfície externa do tubo (onde o diâmetro é d_o), enquanto que o líquido 1 trocará calor com a superfície interna (diâmetro d_i). Com isso, surge uma diferença de temperatura ao longo da espessura dos tubos, e ocorre transferência de calor por condução. Portanto, cabe uma revisão sobre os modos de condução e convecção.

Segundo Incropera et al. (2006), a taxa de transferência de calor por condução em uma dimensão, q_x , é dada pela equação (5.3):

$$q_x = -kA \frac{dT}{dx} \quad (5.3)$$

onde k é a condutividade térmica do metal (unidades W/m.K), A é a área de troca térmica e dT/dx é o gradiente de temperatura ao longo da dimensão espacial. O sinal negativo representa que o calor é transferido na direção da menor temperatura. A condutividade térmica é a propriedade chave neste modo de transferência de calor, e seu valor depende do material da superfície.

Segundo Incropera et al. (2006), a taxa q de transferência de calor total por convecção é dada pela equação (5.4):

$$q = hA_s(T_s - T_\infty) \quad (5.4)$$

onde A_s é a área onde ocorre a troca térmica, T_s é a temperatura da superfície, T_∞ é a temperatura do líquido e h é o coeficiente de troca térmica por convecção (unidades W/m².K). Na convecção, h é a propriedade chave, e seu valor varia conforme as propriedades do líquido, o regime com que ele escoar e a geometria do sistema. O cálculo destes coeficientes será utilizado no dimensionamento de trocadores e do projeto da rede de trocadores de calor da análise *pinch*.

Classicamente, os coeficientes são calculados através do número adimensional de Nusselt, que para um escoamento turbulento é calculado pela equação (5.5):

$$Nu = 0,023Re^{0,8}Pr^{0,4} \quad (5.5)$$

onde Re é o número de Reynolds e Pr , o número de Prandtl. A constante e os expoentes variam dependendo do regime de escoamento (KERN, 1983).

O número adimensional de Reynolds (Re) classifica um regime de escoamento, através da equação (5.6).

$$Re = \frac{vD\rho}{\mu} \quad (5.6)$$

onde v é a velocidade de escoamento (em m/s), D é o diâmetro do tubo (em m), ρ é a densidade do fluido (em kg/m³) e μ é a viscosidade do fluido (em kg/m.s). Se o número de Reynolds for maior que 5×10^5 , caracteriza-se regime turbulento por se tratar de escoamento externo (INCROPERA et al., 2006).

O número de Prandtl, por sua vez, é calculado pela equação (5.7):

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k} \quad (5.7)$$

onde k é a condutividade térmica do líquido.

Com o número de Nusselt, o coeficiente de troca térmica, h , é calculado através da fórmula representada na equação (5.8):

$$h = \frac{k}{D_h Nu} \quad (5.8)$$

onde D_h é o diâmetro hidráulico da tubulação.

Smith (2005) sugere uma condensação destas fórmulas e números adimensionais em duas equações, que são aplicadas para a situação do casco ou do tubo. No lado do tubo o coeficiente é calculado pelas equações (5.9) e (5.10):

$$h_T = K_{hT} v_T^{0,8} \quad (5.9)$$

$$K_{hT} = C \left(\frac{k}{d_I} \right) Pr^{1/3} \left(\frac{d_I \rho}{\mu} \right)^{0,8} \quad (5.10)$$

onde v_T é a velocidade do fluido nos tubos, C é uma constante que vale 0,023 para líquidos normais e 0,027 para líquidos viscosos, d_I é o diâmetro interno dos tubos, k é a condutividade térmica do fluido, μ e ρ são a viscosidade e a densidade do fluido.

Para o lado do casco, as equações (5.11) e (5.12) são utilizadas:

$$h_C = K_{hC} v_C^{0,64} \quad (5.11)$$

$$K_{hC} = \frac{0,24 F_{hm} F_{hw} F_{hb} F_{hL} \rho^{0,64} C_p^{1/3} k^{2/3}}{\mu^{0,307} d_O^{0,36}} \quad (5.12)$$

onde v_C é a velocidade do fluido no casco e os fatores F_x são fatores de correção, para caracterizar o escoamento no casco. Seus valores dependem do projeto do trocador, dos fluidos, e da situação do problema (se é um aquecimento ou resfriamento). Para uma análise preliminar (como é o caso dessa dissertação), são supostos tubos limpos e utilidades de alta qualidade, o que implica nos valores $F_{hm} = F_{hw} = 1,0$ e $F_{hb} = F_{hL} = 0,8$ (SMITH, 2005).

Para efeitos de padronização e simplificação, os tubos de todos os trocadores de calor considerados neste trabalho terão os valores de diâmetros $d_O = 20$ mm e $d_I = 16$ mm, dispostos em passo quadrado de 25 mm (*square pitch*, que é a disposição relativa dos centros dos tubos). Segundo KERN (1983), para um BWG de 16 (código de normalização

para trocadores de calor), a espessura destes tubos são de 1,8 mm e eles possuem uma área de escoamento de 194 mm² por tubo. A não ser que seja especificado o contrário, o material de construção será o aço inox grau 316, que é adequado para materiais corrosivos ou em elevada temperatura e este material tem condutividade térmica (k) de 16,3 W/m.K (AZOM MATERIALS, 2001).

A velocidade do fluido no lado dos tubos é de 1,0 a 3,0 m/s, enquanto que para o casco os valores ficam entre 0,5 a 2,0 m/s (SMITH, 2005). Porém, a velocidade pode ser obtida através da vazão volumétrica e do diâmetro:

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi \frac{D^2}{4}} = \frac{4Q}{\pi D^2} \quad (5.13)$$

Para o caso específico do diâmetro do casco (D_c), cujo valor não é conhecido na etapa de pré-projeto, é possível aplicar a estimativa segundo a equação (5.14):

$$D_c = \left(\frac{4p_T^2 A}{\pi^2 d_O (L/D_c)} \right)^{1/3} \quad (5.14)$$

onde p_T é o passo dos tubos (definido como $1,25d_O$), A é a área de troca térmica (pode ser obtida multiplicando o número de tubos pela sua área externa), d_O é o diâmetro externo dos tubos e (L/D_c) é a razão do comprimento do tubo pelo diâmetro do casco, e seu valor deve ficar entre 5,0 e 10,0 (SMITH, 2005). O valor adotado foi de 10,0.

5.3 ANÁLISE *PINCH*

As origens da análise *pinch* remetem à década de 1970, quando seu desenvolvimento foi iniciado por pesquisadores do Instituto Federal de Tecnologia Zurique (ETH Zürich) e na Universidade de Leeds. Na época, uma empresa petrolífera necessitava de uma expansão de aproximadamente 25% em uma unidade de refino, o que significava um igual aumento na demanda energética. Porém, isso não era possível, não somente devido ao elevado custo de uma caldeira adicional, mas também pela falta de espaço para esta instalação. Com o rearranjo da rede de trocadores de calor e definição de novas metas energéticas, foi possível evitar a aquisição de novos equipamentos e economizar mais de £1.000.000 por ano (KEMP, 2007).

Trabalhar no ponto de estrangulamento (ponto *pinch*), como esta metodologia propõe, significa trabalhar na região mais restrita do problema, pois nela a diferença de temperatura entre correntes quentes e frias é mínima (mais detalhes serão explicados adiante, nos princípios do método). Nesta região tem-se um número bastante reduzido de ligações

factíveis entre correntes, o que pode evitar algumas dificuldades e violações à medida que a rede de trocadores se estende (SMITH, 2005).

A análise procura minimizar a força motriz através das entradas e saídas dos trocadores de calor (EBRAHIM; AL-KAWARI, 2000). Além disso, nesta análise os engenheiros estão no controle das decisões, e são apoiados por conceitos simples, como a Primeira e a Segunda Leis da Termodinâmica (conservação de energia e fluxo de calor partindo de fontes quentes em direção às frias) (FRANCO, 2001).

A metodologia descrita inicialmente por Linnhoff e Flower (1978) permitiu a compreensão do potencial de uma rede de trocadores de calor bem dimensionada. Para compreender a metodologia, alguns conceitos e princípios são introduzidos e a terminologia das correntes é definida.

Inicialmente, define-se *correntes quentes* como aquelas que devem ser resfriadas, por exemplo, biodiesel quente antes da estocagem. Por outro lado, as *correntes frias* são aquelas que devem ser aquecidas, como o óleo vegetal antes de entrar no reator. *Utilidades* não são linhas de processo propriamente ditas, mas que suplementam as demandas de frio ou calor (exemplos: água de refrigeração e linhas de vapor).

Dois conceitos fundamentais na análise *pinch* são as *curvas compostas* e o *ponto pinch*. Curva composta é um diagrama T/H (temperatura por entalpia), no qual juntam-se os dados de correntes (como cargas térmicas e temperaturas iniciais e finais) obtidos de balanços de massa e energia. Na metodologia descrita é feita a hipótese simplificadora de que c_p é constante e independente da temperatura (KEMP, 2007). É possível juntar os dados das correntes quentes e frias em duas curvas compostas: a quente (CCQ) e a fria (CCF). Para condensar os dados de todo o processo, deve-se calcular a diferença de entalpia (ΔH) através da equação (5.15).

$$\Delta H = CP(T_f - T_i) \quad (5.15)$$

onde CP é a taxa de capacidade calorífica (do inglês *heat capacity flow rate*, definida como o produto da capacidade térmica (c_p) e a vazão mássica da corrente (\dot{m}), T_f e T_i são as temperaturas final e inicial.

Ao construir essas duas curvas no mesmo gráfico (Figura 5.3, adaptada de Kemp (2007)), é possível estimar a quantidade máxima de calor que pode ser recuperada de um processo, que é a parte hachurada sobreposta. As regiões onde ocorre sobrelevação (ou *overshoot*) das curvas representam as quantidades mínimas que devem ser fornecidas de

resfriamento (à esquerda) e de aquecimento (à direita) (KEMP, 2007; FRANCO, 2001).

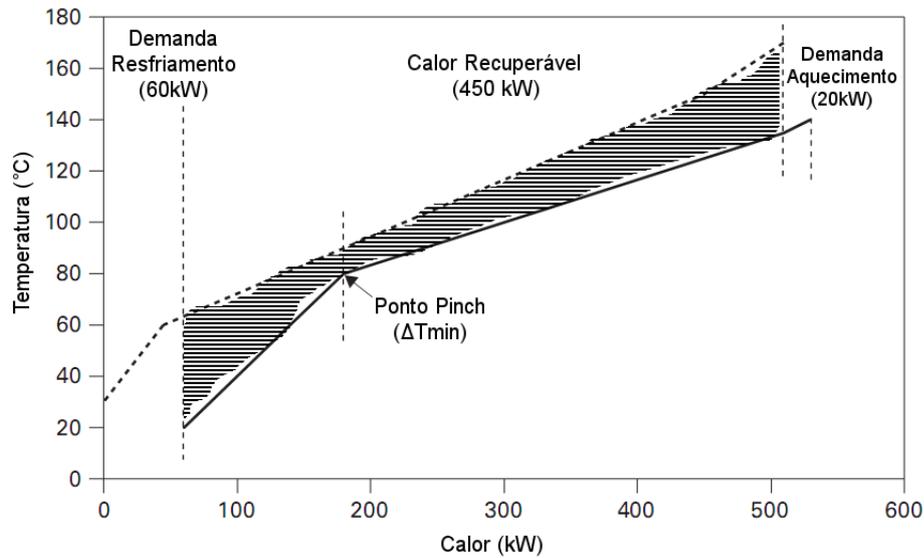


Figura 5.3: Exemplo de curva composta e dados que podem ser retirados

Estas quantidades mínimas de utilidades a serem consumidas também são chamados de metas de energia (*targets*). Esses três dados podem ser adquiridos antes mesmo de a planta entrar em operação, apenas com valores típicos das temperaturas. O ponto onde a distância entre as curvas é mínimo, é chamado de ponto *pinch* (ΔT_{min}). Este ponto representa o quanto as correntes quentes e frias podem ser “estranguladas” sem que ocorra violação das leis da termodinâmica. Na prática, Smith (2005) e Kemp (2007) sugerem o valor de ΔT_{min} de 10°C a 20°C para aplicações petroquímicas em geral.

A posição relativa das curvas pode ser mudada, se as duas curvas forem movidas horizontalmente, pois o referencial de entalpia das curvas é independente, desde que o deslocamento seja feito ao mesmo tempo (SMITH, 2005). Se as temperaturas das correntes quentes forem deslocadas em $-\frac{1}{2}\Delta T_{min}$, e as correntes frias em $+\frac{1}{2}\Delta T_{min}$, o estrangulamento entre as curvas ficará ainda mais próximo, até que as curvas se encontrem. Deste modo, a factibilidade da troca de calor em qualquer intervalo considerado estará garantida, pois o sistema original está agora dividido em dois sub-sistemas independentes, um acima e outro abaixo do *pinch* (KEMP, 2007). A posição relativa das duas curvas é definida por ΔT_{min} , e sua escolha irá interferir na recuperação de calor entre correntes e nas demandas de utilidades (SMITH, 2005).

Com as temperaturas deslocadas e o fluxo líquido de calor em cada intervalo de temperatura, têm-se a grande curva composta (GCC), que é também um diagrama T/H. Esta curva é bastante informativa quanto ao consumo e posicionamento apropriado de

utilidades (FRANCO, 2001; KEMP, 2007). A Figura 5.4 é a grande curva composta para a mesma situação da curva composta da Figura 5.3.

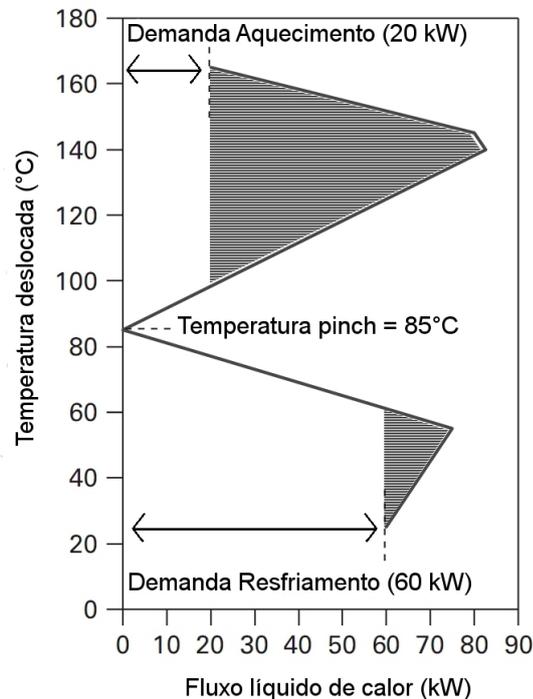


Figura 5.4: Exemplo de grande curva composta

Pode-se observar da Figura 5.4 que serão necessários 2 níveis de utilidade (vapor para o aquecimento e água de resfriamento, por exemplo) e que a temperatura *pinch* está em 85°C (o ponto onde o fluxo líquido de calor é nulo). Os cantos marcados à direita da curva representam “bolsos” (ou *pockets*) de calor, de onde os 450 kW serão recuperados (SMITH, 2005).

Algoritmo *Problem Table*

Para evitar a leitura de demandas em gráficos, esta abordagem gráfica pode ser substituída por um algoritmo denominado *Problem Table* (FRANCO, 2001; SMITH, 2005), que permite o cálculo dessas demandas conforme os passos abaixo:

1. Deslocar o valor das correntes quentes em $-\frac{1}{2}\Delta T_{min}$, e das frias em $+\frac{1}{2}\Delta T_{min}$;
2. Segmentar as correntes de acordo com seus intervalos de temperatura, a partir dos dados da etapa anterior, para identificar sobreposições de temperatura;
3. Calcular o balanço de entalpia (ΔH) em cada um dos intervalos, multiplicando a variação de $\sum CP_{frias} - \sum CP_{quentes}$ e a variação de temperatura. Deve ser observado se existe excesso ($\Delta H < 0$) ou déficit ($\Delta H > 0$) de calor;

4. Propor um diagrama de cascata inicial, partindo de uma entrada nula de calor, e somando a diferença de entalpia calculada em todas os segmentos, e por fim, chegando na utilidade fria;
5. No diagrama anterior, identificar o maior valor negativo da diferença de entalpia ($Q_{H,min}$). Este será o valor do consumo de utilidade quente;
6. Refazer o diagrama de cascata, desta vez somando uma entrada de calor igual a $Q_{H,min}$ em todos os passos. O consumo mínimo de utilidade fria ($Q_{C,min}$) é o fluxo de calor que sai do último intervalo deste diagrama.

Aplicando estes passos, consegue-se as estimativas para as demandas de utilidades. Um exemplo de diagrama de cascata, onde é possível identificar os intervalos de temperatura e diferenças de entalpia, está na Figura 5.5 (adaptada de Smith (2005)).

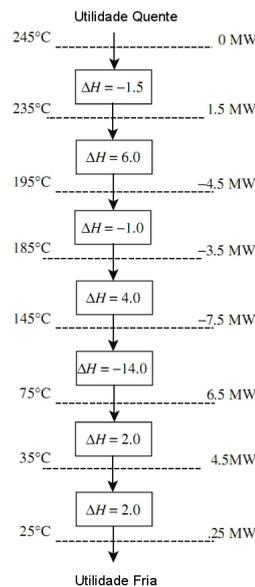


Figura 5.5: Exemplo de diagrama de cascata

Pode-se dizer que um diagrama de cascata, como da Figura 5.5 é uma possível leitura da sequência com que os fatos da grande curva composta (Figura 5.4) ocorrem.

Problemas de limiar (*threshold*)

Segundo Smith (2005), nem todos os problemas possuem um ponto *pinch* que divide o processo em duas regiões, conforme o exemplo da Figura 5.6.

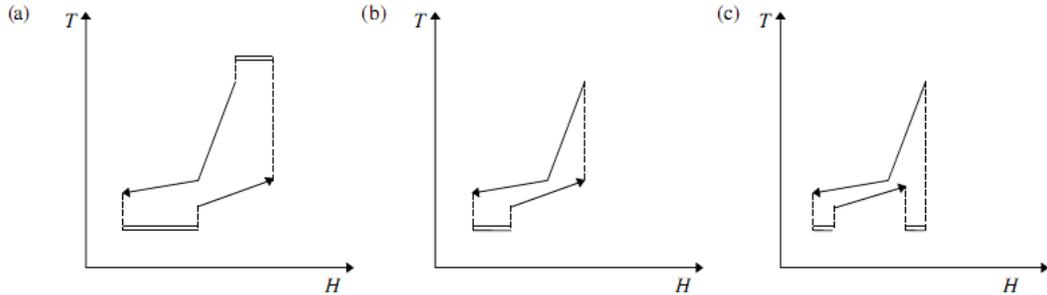


Figura 5.6: Exemplo de problema de limiar

Na Figura 5.6 é possível observar que na situação (a) existe demanda de dois níveis de utilidade. À medida que as curvas se deslocam, o consumo de uma utilidade diminui, até que se chega na situação (b), onde o consumo de uma utilidade é zerado. Ao deslocar ainda mais as curvas, chega-se em (c), onde novamente são necessários dois níveis de utilidades. Estes problemas são comumente encontrados na prática, e os princípios básicos da análise *pinch* ainda são válidos e devem ser obrigatoriamente respeitados, como por exemplo o uso de utilidades frias somente abaixo do *pinch*, e o critério de combinações de CP (SMITH, 2005).

O *design* da rede de trocadores de calor, neste caso, deve ser iniciado pela extremidade da utilidade que tem demanda nula, uma vez que esta região é que é a mais limitada do problema e as utilidades devem ser consideradas na construção de curvas compostas (SMITH, 2005).

Uma vez conhecidas as quantidades mínimas de utilidades quentes e frias, o passo seguinte é dimensionar a rede de trocadores de calor que irá obter o aproveitamento máximo do calor do processo.

5.4 REDE DE TROCADORES DE CALOR

Para realizar o projeto de um trocador de calor, é necessário definir a equação básica de *design* de trocadores de calor (equação (5.16)), que relaciona a quantidade de calor Q que deve ser transferida (calculada pela equação (5.2)) com a geometria necessária do trocador:

$$Q = UA\Delta T_{ML} \quad (5.16)$$

onde U é o coeficiente global de troca térmica, A é a área do trocador e ΔT_{ML} é a diferença de temperatura média logarítmica, calculada por:

$$\Delta T_{ML} = \frac{(T_{H,1} - T_{C,2}) - (T_{H,2} - T_{C,1})}{\ln\left(\frac{T_{H,1} - T_{C,2}}{T_{H,2} - T_{C,1}}\right)} \quad (5.17)$$

onde os subíndices H referem-se à corrente quente, C à corrente fria, 1 indica a situação de entrada da corrente e 2, a situação de saída (SMITH, 2005).

O coeficiente global de troca térmica (U) representa, em uma única variável, toda a resistência do meio ao trânsito de calor, e tem unidades $W.m^{-2}.K^{-1}$ ou $kJ.m^{-2}h^{-1}.K^{-1}$. Seu valor é calculado por:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_C} + \frac{1}{h_{FC}} + \frac{d_O}{2k} \ln\left(\frac{d_O}{d_I}\right) + \frac{d_O}{d_I} \frac{1}{h_{FT}} + \frac{d_O}{d_I} \frac{1}{h_T} \quad (5.18)$$

onde h são os coeficientes individuais de troca térmica (calculados com números dimensionais), para os subíndices: C para o casco e T para o tubo. d_I é o diâmetro interno dos tubos, d_O é o diâmetro externo e k é a condutividade térmica do metal que constitui o tubo. Os índices FC e FT para os coeficientes de troca térmica indicam o fator de condensação, vaporização ou incrustação (em inglês, *fouling*), que representam a resistência à troca térmica, no casco e no tubo (conforme a Figura 5.2).

Uma estimativa do custo (C) de cada trocador é calculada em função da sua área de troca térmica (A), através da equação (5.19) (REIS, 2006):

$$C(A) = R\$5800A^{0,6} \quad (5.19)$$

5.4.1 Alocação de linhas

No *design* de trocadores de calor, Smith (2005) aponta a integração heurística como a conexão de linhas fisicamente próximas, por exemplo, saídas quentes aquecendo entradas frias. Para a alocação de linhas, um melhor aproveitamento da transferência de calor é obtido se as seguinte regras forem seguidas (SMITH, 2005):

1. Correntes com alta corrosividade ou alta temperatura devem ser preferencialmente alocadas no tubo;
2. Líquidos que apresentem elevada tendência a incrustação devem ser ligados nos tubos, pela sua facilidade de limpeza. No casco, é comum ocorrer zonas de estagnação de escoamento, o que irá favorecer o aparecimento de incrustação ou corrosão;
3. Linhas de maior pressão deverão ser ligadas nos tubos;

4. Líquidos de maior viscosidade devem ser ligados no casco (onde o regime é mais turbulento, e podem ser adaptadas chicanas);
5. As linhas de maior temperatura devem ser ligadas nos tubos, inclusive por questões de segurança (evita que operadores sofram acidentes na temperatura elevada do casco);
6. Correntes de menor vazão devem ser ligadas no casco, para um melhor aproveitamento do coeficiente de troca térmica.

Uma série de metodologias para projeto de trocadores de calor podem ser encontradas em Shenoy (1995).

5.4.2 Utilidades

O HYSYS, em sua versão 7.1, automaticamente calcula a vazão mássica de utilidades equivalente ao fluxo de energia em correntes energéticas, através das propriedades do vapor ou da água e da equação de transferência de calor, com a equação (5.20):

$$\dot{Q} = \dot{m}c_p(T_{out} - T_{in}) \quad (5.20)$$

A Tabela 5.1 resume todas as propriedades das utilidades utilizadas nos modelos (ASPENTECH TECHNOLOGY, 2009b).

Tabela 5.1: Propriedades das utilidades utilizadas no modelo

Utilidade	T_{in} [°C]	T_{out} [°C]	k [W/m.°C]	c_p [kJ/kg.°C]	Custo [\$/kJ]
Vapor de baixa pressão	125,0	124,0	0,0281	2196,4	$1,9 \times 10^{-5}$
Vapor de alta pressão	250,0	249,0	0,0512	1703,1	$2,5 \times 10^{-5}$
Água de resfriamento	25,0	30,0	0,6070	4,1830	$2,1 \times 10^{-6}$

A análise *pinch* ainda fornece critérios para a correta distribuição de utilidades externas. De acordo com os conceitos da análise, as utilidades frias somente devem esfriar as correntes na região abaixo do ponto *pinch* e as utilidades quentes devem aquecer correntes acima deste, para que haja garantia do máximo aproveitamento energético (FRANCO, 2001). Kemp (2007) propõe que, durante a combinação de correntes, o critério $CP_{quente} \leq CP_{frio}$ seja respeitado acima do ponto *pinch*. Por consequência, $CP_{quente} \geq CP_{frio}$ deve ser respeitado para as correntes frias abaixo do *pinch*.

Nem sempre é possível obter ligações factíveis somente com este critério. Smith (2005) sugere a adição de mais um critério além do CP : o número de correntes. Acima do ponto

pinch, o número de correntes quentes ($S_{quentes}$) deve ser menor ou igual que o número de correntes frias (S_{frias}). De modo semelhante, abaixo do *pinch*, $S_{quentes} \geq S_{frias}$. Assim, surge a alternativa de dividir as vazões mássicas das correntes, preferencialmente quentes, visando aumentar o número de correntes, ou abaixar o valor de CP , uma vez que $CP = \dot{m}c_p$.

5.5 APLICAÇÃO PARA O CASO B

5.5.1 Curvas compostas do caso do biodiesel

O primeiro passo para construir curvas compostas é identificar corretamente os dados dos balanços de massa e energia. São necessários: o tipo da corrente (quente ou fria), as temperaturas de entrada (T_i) e de saída (T_o), a vazão mássica da corrente (\dot{m}) e a capacidade calorífica da corrente (C_p). Todos estes dados foram retirados do modelo de produção de biodiesel no HYSYS e estão representados na Tabela 5.2. O nome das correntes foi retirado do fluxograma da Figura 4.5.

Tabela 5.2: Dados retirados do modelo do HYSYS

Corrente	Tipo	T_i [°C]	T_o [°C]	\dot{m} [kg/h]	c_p [kJ/kg.K]	CP [kJ/h.K]
105	Quente	60,0	30,0	1181,0	2,1976	2595,3956
108	Quente	227,0	30,0	877,3	2,5086	2200,7637
104	Fria	25,0	60,0	1181,0	2,3000	2716,3000
106	Fria	30,0	220,0	935,1	2,0431	1910,5482

A construção das curvas compostas permite identificar até qual temperatura ΔT_{min} as curvas podem ser aproximadas. O máximo valor permitido é aquele onde as curvas estão a uma distância mínima. Com os dados de CP e de variação da temperatura da Tabela 5.2, constroem-se as primeiras curvas compostas, sem deslocamento de temperaturas. Esta curva está ilustrada na Figura 5.7, onde a curva composta quente (CCQ) está tracejada, e a fria é uma linha contínua.

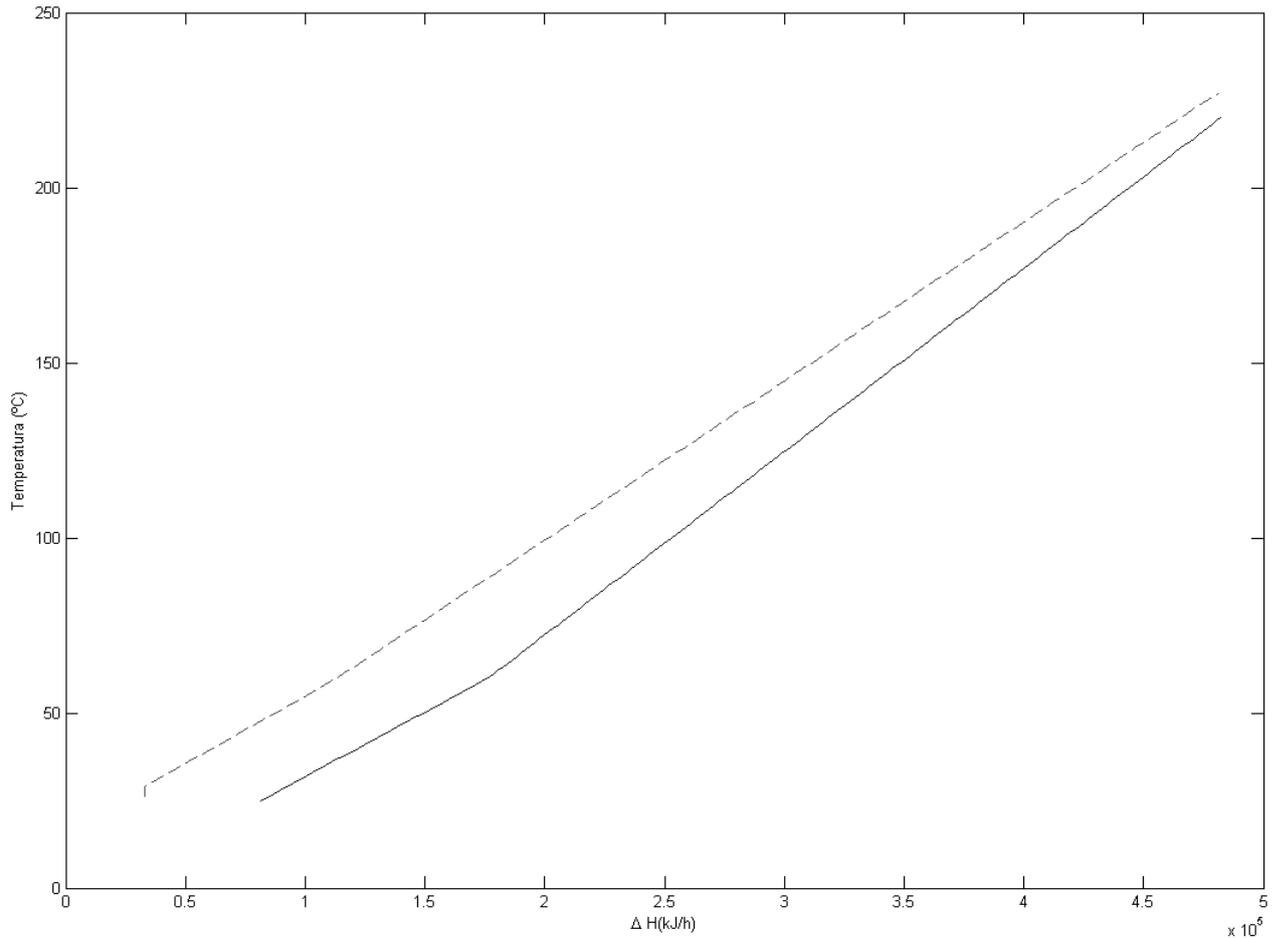


Figura 5.7: Curva composta para a produção de biodiesel

Como é possível observar, as curvas possuem uma tendência a se encontrar na região de temperaturas mais elevadas, ou seja, na extremidade da utilidade quente. Portanto, é possível que seja o caso de um problema de limiar (ou *threshold*). Neste caso, como foi visto na revisão (no início deste Capítulo), deve-se incluir também as utilidades de processo nas curvas compostas, com os dados da Tabela 5.1. O novo gráfico de curva composta é ilustrado na Figura 5.8.

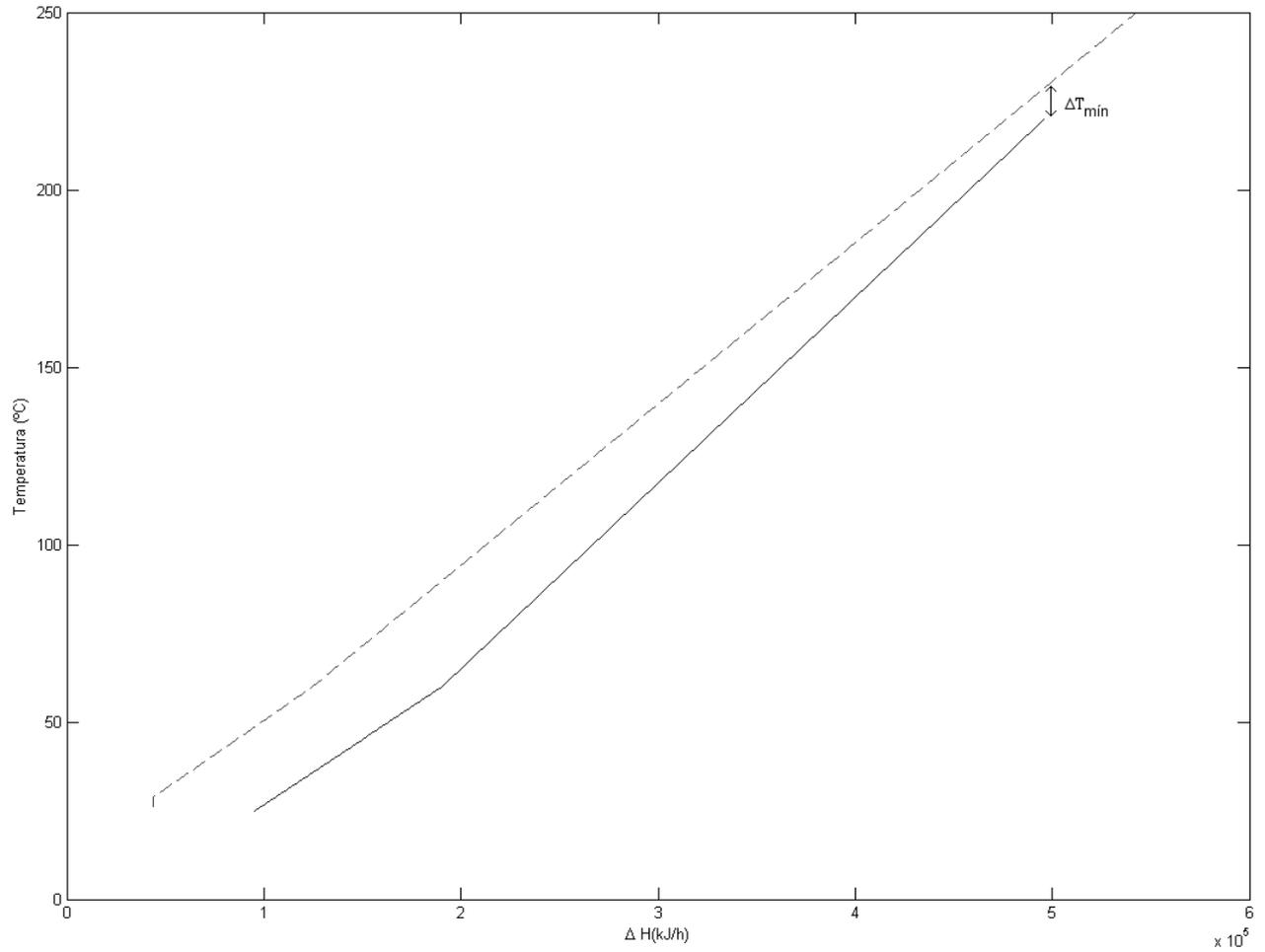


Figura 5.8: Curva composta para a produção de biodiesel, considerando utilidades

Da Figura 5.8 é possível observar que a distância mínima vertical, que é o valor que ΔT_{min} assume, é da ordem de 10°C . Este valor é compatível com o sugerido na revisão da literatura do capítulo 3. Com este dado, é possível obter a nova curva composta deslocada, que está representada na Figura 5.9.

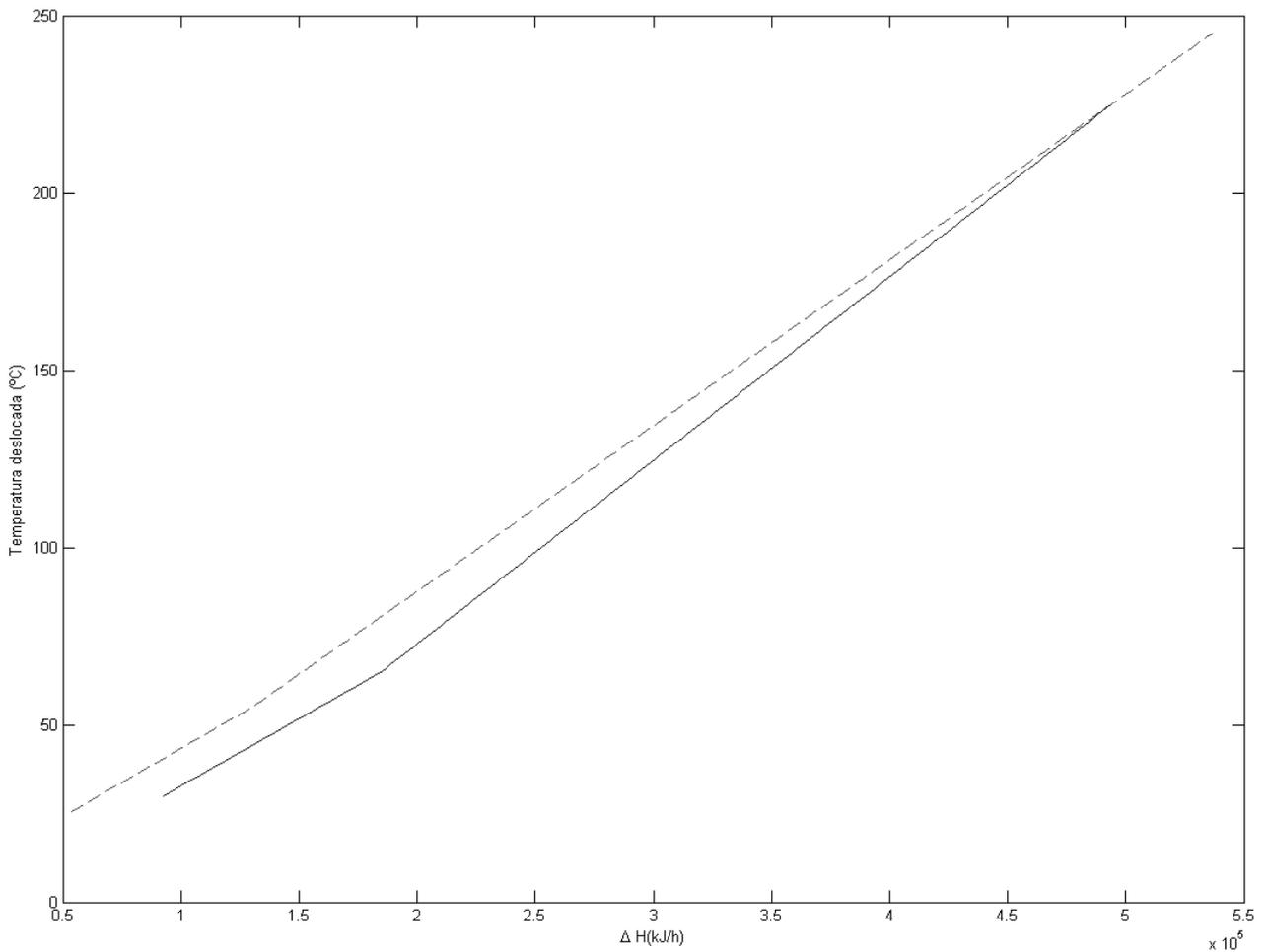


Figura 5.9: Curva composta deslocada para a produção de biodiesel

Observando a Figura 5.9, nota-se que as curvas se aproximam na região da utilidade quente, confirmando que o valor de 10°C é o máximo permitido para este estudo; acima disto, as curvas iriam se cruzar, o que representaria uma violação das leis da termodinâmica (em outras palavras, ocorreria trânsito de calor da fonte fria para a quente). Além disso, confirma-se que se trata de um problema de *threshold*, pois as curvas se encontram na extremidade de uma das utilidades.

5.5.2 Utilização do algoritmo *Problem Table*

A aplicação do algoritmo *Problem Table* serve para calcular as metas de energia sem a necessidade da leitura destes valores em gráficos (como as curvas compostas). Inicialmente, com os dados das correntes presentes na Tabela 5.2, as temperaturas são divididas em intervalos representados em S_i , já deslocadas segundo o item 1 dos passos do algoritmo. Em seguida, monta-se um diagrama para observar se ocorre superposição de temperaturas, simbolizando correntes quentes com uma seta descendente, e as frias, ascendentes.

Então, calcula-se cada intervalo ΔT de temperatura através da equação (5.21):

$$\Delta T = S_i - S_{i-1} \quad (5.21)$$

A variação de CP (ΔCP) é calculada através da equação (5.22):

$$\Delta CP = \sum CP_{frias} - \sum CP_{quentes} \quad (5.22)$$

Finalmente, calcula-se a variação de entalpia, com a equação (5.23):

$$\Delta H = \Delta T \Delta CP \quad (5.23)$$

Se o ΔH calculado for maior que 0, existe um *déficit* de calor no intervalo. Por outro lado, se for negativo, existe um excesso de calor no intervalo. Com o balanço realizado com estas contas, monta-se o quadro ilustrado na Figura 5.10.

Si	correntes		dT	dCP	dH	status
245	VAP					
244	↓		1	-2196,4000	-2196,4	Excesso
225		108	19	1910,5482	36300,41663	Déficit
222			3	-290,2154	-870,646277	Excesso
65		105	157	2426,0846	380895,2782	Déficit
55			10	-169,3110	-1693,11016	Excesso
35			20	-165,1240	-3302,48032	Excesso
30			5	-2075,6723	-10378,3613	Excesso
25	104	106	5	-4796,1593	-23980,7963	Excesso
		AF				

Figura 5.10: Aplicação do *problem table*

Como é possível observar na Figura 5.10, ocorre um maior excesso de calor do que *déficit*, o que sugere em um primeiro momento uma elevada demanda de utilidades frias.

Seguindo a sequência do algoritmo, é necessário agora propor um diagrama de cascata inicial, supondo que não existe entrada de calor que não seja da utilidade quente ($\Delta H_i = 0$). Cada diferença de entalpia é então diminuída do valor do intervalo imediatamente anterior, chegando até as correntes mais frias, e então a utilidade de resfriamento. Com estes passos, chega-se no diagrama de cascata representado na Figura 5.11.

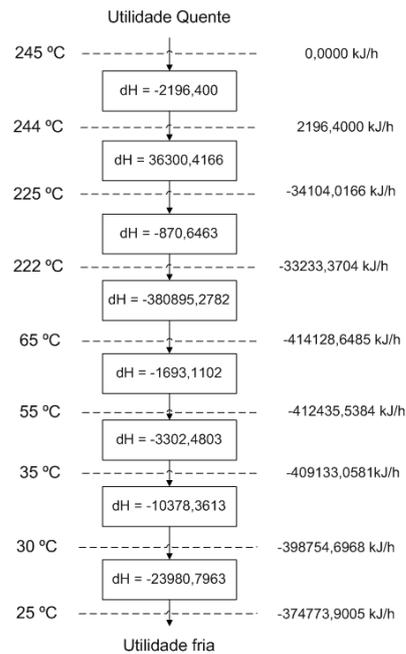


Figura 5.11: Diagrama de cascata inicial

De acordo com o passo 5 do algoritmo, o valor mais negativo deste diagrama inicial é a demanda mínima de utilidade quente, $Q_{H,min}$, e seu valor é de 414.128,65 kJ/h, o que equivale a uma vazão de 188,55 kg/h de vapor de alta pressão (a 250°C). Agora, um novo diagrama de cascata é desenhado, desta vez partindo do valor de $Q_{H,min}$, e diminuindo cada ΔH do diagrama anterior. O novo diagrama está representado na Figura 5.12.

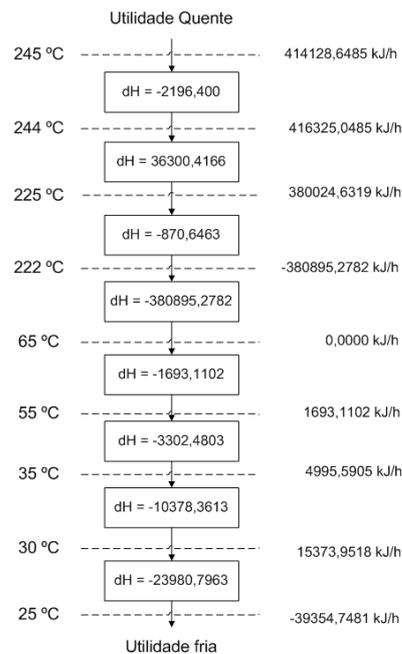


Figura 5.12: Diagrama de cascata final

Do diagrama da Figura 5.12, retira-se o último valor de diferença de entalpia, que

representará a demanda mínima de utilidade fria, $Q_{C,min}$, que tem o valor de 39.354,7481 kJ/h, o que equivale a uma vazão de 1.879,85 kg/h de água de refrigeração.

As demandas de utilidades na análise *pinch* são aquelas obtidas quando se obtém a recuperação máxima de energia (MER, ou *maximum energy recovery*). Estes níveis foram calculados para se manter um referencial da melhor situação possível.

Com os valores de diferença de entalpia (à direita do diagrama) e de temperatura (à esquerda) da Figura 5.12, é possível criar o gráfico da grande curva composta (GCC) do processo. Este gráfico está representado na Figura 5.13.

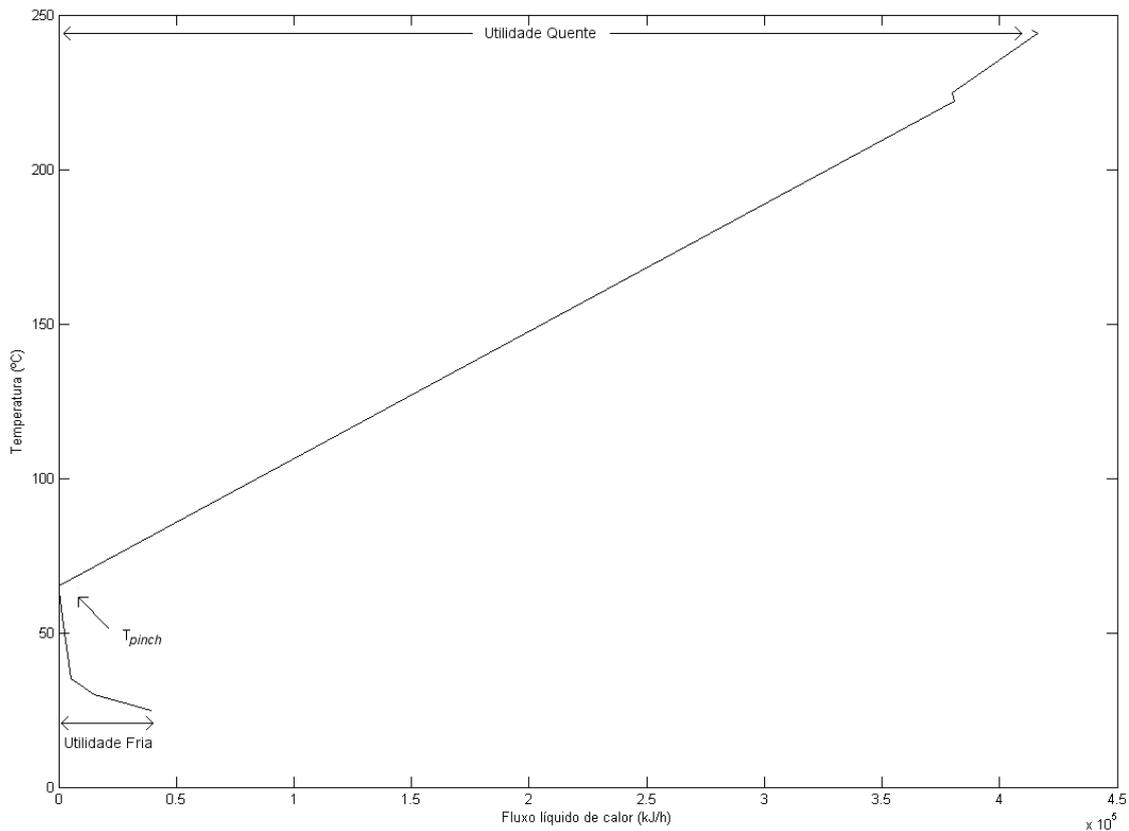


Figura 5.13: Grande curva composta para o problema do biodiesel

Desta figura, é possível observar que são necessários 2 níveis de utilidades: o vapor, deverá ser fornecido a uma temperatura de 240°C ou superior (logo, de alta pressão) e a água de refrigeração, na faixa de 25°C. O ponto *pinch* (onde o fluxo líquido é nulo), equivale a temperatura de 65°C.

5.5.3 Rede atual de trocadores de calor

O diagrama de grade que mostra a disposição das linhas no seu estado original está ilustrada na Figura 5.14.

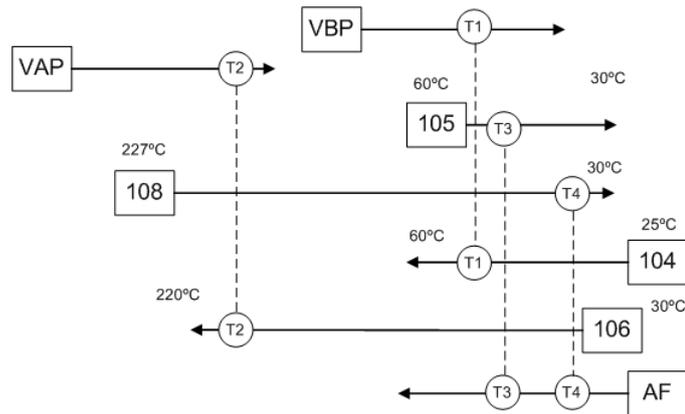


Figura 5.14: Diagrama de grade inicial

A Figura 5.14 mostra os quatro trocadores de calor iniciais, sendo que $T1$ aquece os reagentes antes da entrada no reator e opera com vapor de baixa pressão; $T2$ é o refervedor da coluna de destilação, que opera com vapor de alta pressão; $T3$ resfria o biodiesel bruto que sai do reator com água de refrigeração; $T4$ resfria o biodiesel final que sai da coluna com água de refrigeração. O esquema atual consome 41,68 kg/h de vapor de baixa pressão, 262,10 kg/h de vapor de alta pressão e 22.343,00 kg/h de água de refrigeração (conforme apresentado no Capítulo 4).

Com base na revisão bibliográfica de transferência de calor do início do Capítulo, a área inicial de troca térmica dos trocadores de calor será calculada. O primeiro trocador a ser considerado será o $T1$. Os dados utilizados para realizar o projeto estão na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Dados utilizados no projeto do trocador T1

Lado do Casco: Reagentes
$\dot{m}=1181,1769$ kg/h; $Q=1,3289$ m ³ /h; $\rho=917,0398$ kg/m ³
$c_p=2,2341$ kJ/kg°C; $k=0,1053$ W/mK; $\mu=0,0275$ kg/m.s
$T_i=25,71$ °C; $T_o=60,00$ °C
Lado dos tubos: Vapor de baixa pressão
$\dot{m}=41,68$ kg/h; $Q=0,0747$ m ³ /h; $\rho=558,00$ kg/m ³
$c_p=2196,4$ kJ/kg°C; $k=0,0270$ W/mK; $\mu=0,0013$ kg/m.s
$T_i=125,00$ °C; $T_o=125,00$ °C

Primeiramente, calcula-se a quantidade de calor necessária para aquecer os reagentes do lado do casco (\dot{Q}_1) e a diferença de temperatura média logarítmica (ΔT_{ML1}) entre as duas correntes.

$$\begin{aligned}
 \dot{Q}_1 &= \dot{m}c_p(T_{out} - T_{in}) \\
 &= (1181,1769)(2,2341)(60,0000 - 25,71) \\
 &= 90473,330\text{kJ/h}
 \end{aligned}
 \tag{5.24}$$

$$\begin{aligned}
\Delta T_{ML1} &= \frac{(T_{H,1} - T_{C,2}) - (T_{H,2} - T_{C,1})}{\ln\left(\frac{T_{H,1} - T_{C,2}}{T_{H,2} - T_{C,1}}\right)} \\
&= \frac{(125,00 - 60,00) - (125,00 - 25,71)}{\ln\left(\frac{125-60,00}{125-25,71}\right)} \\
&= 80,64^\circ C
\end{aligned} \tag{5.25}$$

Agora, é necessário calcular os coeficientes de troca térmica (h) do lado dos tubos, através das equações (5.9) e (5.10).

$$\begin{aligned}
K_{hT} &= C \left(\frac{k}{d_I}\right) Pr^{1/3} \left(\frac{d_I \rho}{\mu}\right)^{0,8} \\
&= 0,023 \left(\frac{0,0270}{0,016}\right) (105,7526)^{1/3} \left(\frac{0,016 \times 558,00}{0,027}\right)^{0,8} \\
&= 19,0216
\end{aligned} \tag{5.26}$$

$$\begin{aligned}
h_T &= K_{hT} v_T^{0,8} \\
&= 19,0216 \left(\frac{4 \times 0,0738}{\pi(52 \times 0,016)^2}\right)^{0,8} \\
&= 3,8870 J/m^2.K
\end{aligned} \tag{5.27}$$

Em seguida, são calculados os coeficientes do lado do casco, através das equações (5.11) e (5.12).

$$\begin{aligned}
K_{hC} &= \frac{0,24 F_{hn} F_{hw} F_{hb} F_{hL} \rho^{0,64} c_p^{1/3} k^{2/3}}{\mu^{0,307} d_O^{0,36}} \\
&= \frac{0,24 \times 0,8 \times 0,8 \times 1,0 \times 1,0 \times 917,0398^{0,64} \times 2,2341^{1/3} \times 0,1053^{2/3}}{0,0275^{0,307} \times 0,020^{0,36}} \\
&= 43,4096
\end{aligned} \tag{5.28}$$

$$\begin{aligned}
h_C &= K_{hC} v_C^{0,64} \\
&= K_{hC} \left(\frac{4Q}{\pi D_c^2} \right)^{0,64} \\
&= K_{hC} \left(\frac{4Q}{\pi \left[\left(\frac{4p_T^2 N_{TA}}{\pi^2 d_O(L/D_c)} \right)^{1/3} \right]^2} \right)^{0,64} \\
&= 43,4096 \left(\frac{4 \times 1,3289}{\pi \left[\left(\frac{4 \times 0,025^2 \times 194 \times 52 \times 10^{-6}}{\pi^2 \times 0,020 \times 10} \right)^{1/3} \right]^2} \right)^{0,64} \\
&= 662,7451 J/m^2.K
\end{aligned} \tag{5.29}$$

Então, o coeficiente global de troca térmica é calculado, considerando os coeficientes individuais e mais os fatores de incrustação. Os seguintes valores foram retirados de Smith (2005) e são: para o lado do casco $h_{FC}=7200 \text{ J/m}^2.K$ (fator para óleos vegetais e também assumido para o biodiesel) e para o lado do tubo, $h_{FT}=72000 \text{ J/m}^2.K$ (fator para vapores de alta qualidade):

$$\begin{aligned}
U_1 &= \left[\frac{1}{h_C} + \frac{1}{h_{FC}} + \frac{d_O}{2k} \ln \left(\frac{d_O}{d_I} \right) + \frac{d_O}{d_I} \frac{1}{h_{FT}} + \frac{d_O}{d_I} \frac{1}{h_T} \right]^{-1} \\
&= \left[\frac{1}{43,4096} + \frac{1}{7200} + \frac{0,020}{2 \times 16,3} \ln \left(\frac{0,020}{0,016} \right) + \frac{0,020}{0,016} \frac{1}{72000} + \frac{0,020}{0,016} \frac{1}{3,8870} \right]^{-1} \\
&= 3,0922 J/m^2.K
\end{aligned} \tag{5.30}$$

Com os valores de \dot{Q} , U e ΔT_{ML} , calculamos a área de troca térmica necessária através de:

$$\begin{aligned}
Q_1 = U_1 A_1 \Delta T_{ML1} \implies A_1 &= \frac{Q_1}{U_1 \Delta T_{ML1}} \\
&= \frac{90473,3302}{3,0922 \times 80,9356} \\
&= 361,60 m^2
\end{aligned} \tag{5.31}$$

Logo, a área necessária para a troca térmica é de aproximadamente 362 m^2 .

Este mesmo procedimento foi repetido exatamente do mesmo modo para os outros trocadores de calor. Os dados utilizados serão mostrados para cada trocador, porém os

cálculos foram omitidos, pois seguem a mesma sequência de cálculos do trocador *T1*.

Os dados utilizados para dimensionar o trocador *T2* estão presentes na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Dados utilizados no projeto do trocador T2

Lado do Casco: Biodiesel bruto
$\dot{m}=935,0750$ kg/h; $Q=1,0643$ m ³ /h; $\rho=909,3855$ kg/m ³
$c_p=2,0484$ kJ/kg°C; $k=0,1204$ W/mK; $\mu=0,0036$ kg/m.s
$T_i=30,00$ °C; $T_o=227,00$ °C
Lado dos tubos: Vapor de alta pressão
$\dot{m}=227,9$ kg/h; $Q=0,5413$ m ³ /h; $\rho=421,00$ kg/m ³
$c_p=1703,1$ kJ/kg°C; $k=0,038$ W/mK; $\mu=0,0018$ kg/m.s
$T_i=250,00$ °C; $T_o=250,00$ °C

$$Q_2 = 377331,642 \text{ kJ/h; } \Delta T_{ML2} = 87,24 \text{ }^\circ\text{C;}$$

$$K_{hT} = 14,8547; h_T = 14,8035 \text{ J/m}^2\cdot\text{K; } K_{hC} = 85,3997; h_C = 1131,1643 \text{ J/m}^2\cdot\text{K;}$$

$$U_2 = 13,04 \text{ J/m}^2\cdot\text{K; } A_2 = 331,66 \text{ m}^2.$$

Os dados utilizados para dimensionar o trocador *T3* estão presentes na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Dados utilizados no projeto do trocador T3

Lado do Casco: Biodiesel bruto
$\dot{m}=1181,1769$ kg/h; $Q=1,3184$ m ³ /h; $\rho=900,6679$ kg/m ³
$c_p=2,1999$ kJ/kg°C; $k=0,1325$ W/mK; $\mu=0,0041$ kg/m.s
$T_i=60,00$ °C; $T_o=30,00$ °C
Lado dos tubos: Água de refrigeração
$\dot{m}=3727,2041$ kg/h; $Q=3,7347$ m ³ /h; $\rho=998,00$ kg/m ³
$c_p=4,183$ kJ/kg°C; $k=0,603$ W/mK; $\mu=0,100$ kg/m.s
$T_i=30,00$ °C; $T_o=25,00$ °C

$$Q_3 = -377331,642 \text{ kJ/h; } \Delta T_{ML3} = -19,95 \text{ }^\circ\text{C;}$$

$$K_{hT} = 10,5518; h_T = 49,3017 \text{ J/m}^2\cdot\text{K; } K_{hC} = 89,5980; h_C = 1361,0014 \text{ J/m}^2\cdot\text{K;}$$

$$U_3 = 37,85 \text{ J/m}^2\cdot\text{K; } A_3 = 103,22 \text{ m}^2.$$

Os dados utilizados para dimensionar o trocador *T4* estão presentes na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Dados utilizados no projeto do trocador T4

Lado do Casco: Biodiesel pronto
$\dot{m}=876,6923$ kg/h; $Q=0,9911$ m ³ /h; $\rho=797,4598$ kg/m ³
$c_p=2,2544$ kJ/kg°C; $k=0,0805$ W/mK; $\mu=0,0031$ kg/m.s
$T_i=227,00$ °C; $T_o=30,00$ °C
Lado dos tubos: Água de refrigeração
$\dot{m}=3727,2041$ kg/h; $Q=3,7347$ m ³ /h; $\rho=998,00$ kg/m ³
$c_p=4,183$ kJ/kg°C; $k=0,603$ W/mK; $\mu=0,100$ kg/m.s
$T_i=30,00$ °C; $T_o=25,00$ °C

$$Q_4 = -389355,079 \text{ kJ/h}; \Delta T_{ML4} = -63,88 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$K_{hT} = 10,5518; h_T = 178,5111 \text{ J/m}^2\cdot\text{K}; K_{hC} = 65,0009; h_C = 822,5565 \text{ J/m}^2\cdot\text{K}$$

$$U_4 = 116,93 \text{ J/m}^2\cdot\text{K}; A_4 = 52,12 \text{ m}^2$$

A área troca térmica inicial ($A_{inicial}$) será, portanto, a soma das áreas de cada trocador ($A_{inicial} = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$). O valor de $A_{inicial}$ é de $848,49 \text{ m}^2$. Aplicando a equação (5.19), vem que o custo desta área é de R\$ 543.340,38.

5.5.4 Proposta de uma nova rede de trocadores de calor

Ao iniciar o esboço de rede de trocadores de calor, as linhas são dispostas de acordo com sua faixa de temperatura e os seus valores de CP , de acordo com a Figura 5.15.

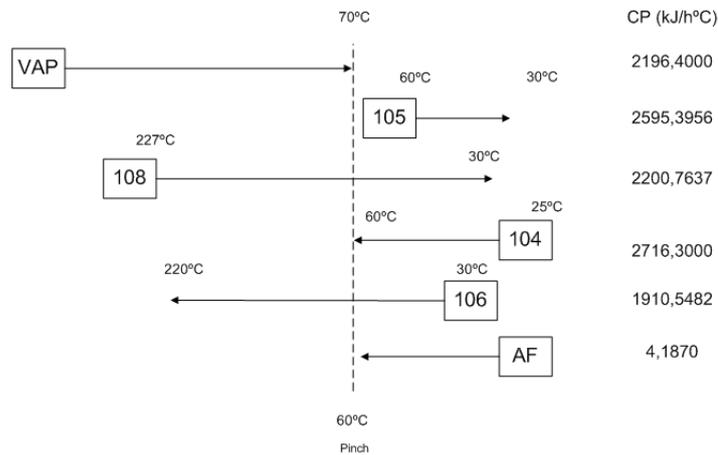


Figura 5.15: Diagrama de grade e valores de taxa de capacidade calorífica (CP) das correntes

As primeiras linhas a serem conectadas devem ser aquelas que estão próximas à utilidade quente, que é região mais limitada do processo. Se as linhas 108 e 104 forem conectadas, viola-se a premissa principal da análise *pinch*, que é abordar o sistema como duas partes independentes (não pode ocorrer transferência de calor pelo ponto *pinch*), logo esta conexão não é viável. Por outro lado, se as linhas 108 e 106 forem conectadas o critério de $CP_{quente} \leq CP_{frio}$ é desrespeitado, pois $CP_{108} > CP_{106}$. Ao realizar a divisão da corrente 108 em duas correntes de menor vazão, de modo que os valores de CP fiquem pelo menos iguais, o critério de número de correntes quentes ($S_{quentes}$) menor ou igual ao número de correntes frias é desrespeitado (após a divisão, $S_{quentes} > S_{frias}$). Isso significa que a análise *pinch* não pode ser aplicada nesta região, e outra alternativa deve ser considerada.

Uma possibilidade é a aplicação da integração heurística. De acordo com os conceitos deste tipo de integração, as linhas próximas são ligadas, por exemplo, saídas quentes

aquecendo entradas frias. A rede inicial da Figura 5.14, já com integração proposta, está ilustrada na Figura 5.16.

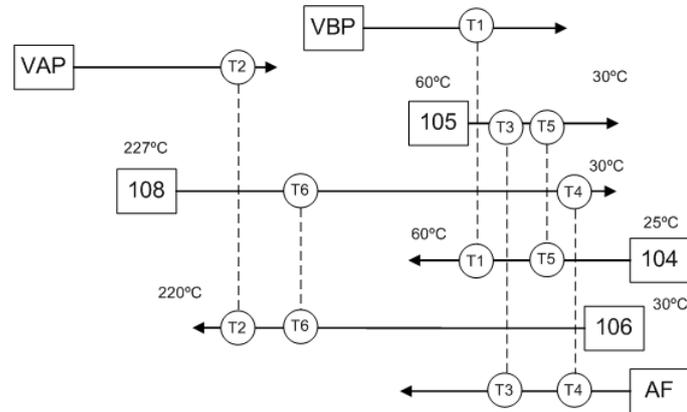


Figura 5.16: Diagrama de grade com integração heurística

No segundo diagrama de rede da Figura 5.16, são adicionados 2 novos trocadores de calor, $T5$ e $T6$, que irão aproveitar o calor das correntes que saem de equipamentos para aquecer as correntes que entram no mesmo equipamento. Estes trocadores foram dimensionados pelo HYSYS, em uma estimativa que considera o estado estacionário e é baseada em um valor de queda de pressão, que deverá ser fornecido pelo usuário. Por exemplo, Smith (2005) sugere quedas de pressão da ordem de 35 a 70 kPa (este maior valor no caso de petróleo cru). Tanto pra o lado do casco, como para o lado dos tubos, o valor considerado foi de 35 kPa, pois os fluidos em questão não apresentam viscosidade elevada.

Para o trocador $T5$, o coeficiente global de troca térmica estimado pelo HYSYS foi $U_5=36,93 \text{ J/m}^2 \cdot \text{K}$, com uma área de $A_5=20,36 \text{ m}^2$. A corrente que sai do reator a $60,03^\circ\text{C}$ é resfriada para $51,91^\circ\text{C}$, enquanto que os reagentes são aquecidos de $25,72^\circ\text{C}$ para $33,60^\circ\text{C}$. A diferença de temperatura média logarítmica para este trocador, ΔT_{ML5} , foi de $26,11^\circ\text{C}$.

Já para o trocador $T6$, o coeficiente global de troca térmica foi $U_6=5,71 \text{ J/m}^2 \cdot \text{K}$, com uma área de $A_6=60,32 \text{ m}^2$. O biodiesel acabado que sai da destiladora a $227,00^\circ\text{C}$ é resfriado a $200,02^\circ\text{C}$ e o biodiesel bruto que entra na destiladora é aquecido de $30,33^\circ\text{C}$ a $60,00^\circ\text{C}$, o que representa uma diferença de temperatura média logarítmica, ΔT_{ML6} , de $168,49^\circ\text{C}$.

Estes dois trocadores contribuem com uma área de $80,68 \text{ m}^2$. A nova área de troca térmica (A_{final}) agora é de $929,17 \text{ m}^2$, o que representa um custo total de R\$ 646.585,90. Comparando este valor com o custo inicial de R\$ 543.340,38, pode-se afirmar que o investimento em novos trocadores de calor foi de R\$ 103.245,52. Os novos trocadores de calor foram implementados no HYSYS e o fluxograma atualizado com estes dois equipamentos

(representados em TC-105 e TC-106) está ilustrado na Figura 5.17.

Os trocadores já existentes ($TC - 101$ a $TC - 104$) permanecem e irão aquecer ou resfriar as linhas de processo para os seus valores de rotina, com o auxílio de utilidades de processo. Porém, são observados níveis de demanda menores, como resultado da integração energética. A água de refrigeração agora deve ser fornecida a uma vazão de 18218,06 kg/h, a vazão o vapor de alta pressão deve ser de 226,81 kg/h e a vazão do vapor de baixa pressão deve ser de 32,72 kg/h. Comparando com a situação inicial, um aumento de 9,51% na área de troca térmica, trouxe uma diminuição de 22,64% de água de refrigeração, 15,56% no vapor de alta pressão e 27,38% no vapor de baixa pressão.

Para saber a economia em termos monetários, primeiramente calcula-se a economia em kilojoules. Para a água de refrigeração, aplica-se a equação (5.2).

$$\begin{aligned}\Delta\dot{Q} &= (\Delta\dot{m})c_p(T_o - T_i) \\ &= (22343,00 - 18218,06) \times 4,183 \times (30,0 - 25,0) \\ &= 86273,12 \text{ kJ/h}\end{aligned}\tag{5.32}$$

Assumindo a mesma marcha de produção de 90% usada na análise econômica do capítulo anterior, em um ano, este valor será de 670.859.781,90 kJ/ano. Da Tabela 5.1, vem que o preço da água de refrigeração é de $2,1 \times 10^{-6}$ \$/kJ. Logo a economia em um ano de produção será de R\$ 1.408,81.

De maneira semelhante, a economia de vapor foi calculada, tomando como base os valores de c_p e custo por kJ, que estão presentes na Tabela 5.1. O vapor de alta pressão contribui com uma economia de 467.356.254,6 kJ/ano ou R\$ 11.683,91/ano. Para o vapor de baixa pressão, a economia será de 153.029.689,3 kJ/ano ou R\$ 2.907,56/ano. Somados, estes valores representam uma economia de R\$ 16.000,28/ano.

Sabendo que o investimento foi de R\$ 103.245,52, o tempo de retorno deste investimento (*ROI*) é calculado pela equação (5.33).

$$ROI = \frac{R\$103.245,52}{R\$16.000,28/\text{ano}} = 6,45 \text{ anos}\tag{5.33}$$

Portanto, o tempo de retorno deste investimento é de aproximadamente 6 anos e 5 meses.

Finalmente, a Tabela 5.7 resume o consumo de utilidades para cada situação considerada.

Tabela 5.7: Consumo de utilidades na situação B, considerando a rede de trocadores de calor

Utilidade	Situação Original (kg/h)	Integração heurística (kg/h)	Análise pinch (kg/h)
Vapor de Baixa Pressão	41,68	32,72	0,00
Vapor de Alta Pressão	262,10	226,81	188,55
Água de Refrigeração	22343,00	18218,06	1879,85

5.6 CONCLUSÃO

A integração energética é uma operação de otimização, que aborda o processo como um todo, sem que ocorra a otimização de cada equipamento individualmente. Neste capítulo foi realizada a integração do fluxograma da produção de biodiesel, considerando uma alimentação de óleo de soja pura. Os objetivos deste estudo eram compreender a situação atual dos trocadores de calor (como a área total e a demanda sem integração nenhuma, que é a situação mais desfavorável) e reduzir as demandas de cada utilidade. Com a integração, novos equipamentos são introduzidos, e assim, existe um maior acoplamento entre as correntes de processo, o que resulta em um novo patamar de economia.

A rede de trocadores atual teve seus valores de coeficiente global de troca térmica (U) calculados através de uma análise de números adimensionais, revisada no início do capítulo. A área para cada trocador foi calculada, sendo que a área total da situação inicial era de 848,50 m², o que representava um custo inicial de R\$ 543.340,38.

A análise *pinch* é uma metodologia que calcula as demandas mínimas destas utilidades que devem ser fornecidas. Nesta situação hipotética seriam necessários apenas 188,55 kg/h de vapor de alta pressão e 1879,85 kg/h de água de refrigeração. Estes valores representam o aproveitamento máximo de energia. No entanto, esta análise é apenas parcial, devendo ser melhorada posteriormente.

Em vez disto, foram aplicados critérios heurísticos como a ligação de correntes próximas (por exemplo, entrada e saída do reator). Esta abordagem trouxe um aumento na rede de trocadores de calor para 929,17 m², com um custo total de R\$ 646.585,90, o que representa um investimento de R\$ 103.245,52 em equipamentos (custo fixo). Foram observadas reduções em todos os níveis de utilidades, de 22,64% para a água de refrigeração, 15,56% no vapor de alta pressão e 27,38% no vapor de baixa pressão. Economicamente, a redução de demanda de utilidades equivale a R\$ 16.000,28/ano (custo variável). Isto significa que o investimento se pagaria em aproximadamente 6 anos e 5 meses.

6 CONCLUSÕES

Nesta dissertação, foi apresentada as premissas e metodologia utilizadas para desenvolver um modelo de simulação do processo de produção de biodiesel usando o pacote HYSYS da AspenTech. O biodiesel é obtido através de uma reação catalisada de triglicerídeos obtidos de óleos vegetais ou gorduras animais com excesso de metanol chamada transesterificação. Originalmente, a biblioteca do simulador contém somente um triglicerídeo, a trioleína, que pode ser utilizada para representar o óleo de canola. No entanto, sabe-se que os óleos mais utilizados na cadeia produtiva brasileira são o óleo de soja e de algodão. Para contemplar esta realidade, foram introduzidos triglicerídeos adicionais no pacote, através de uma ferramenta do HYSYS que modela novos compostos a partir de valores como densidade, massa molar e propriedades críticas. Os valores de temperatura, pressão e volume críticos foram calculadas através do método de contribuição de grupos de Ambrose. Os triglicerídeos foram inseridos segundo a composição nos ácidos graxos palmítico, esteárico, oléico e linoléico, expandida para tripalmitina, triestearina, trioleína e trilinoleína, respectivamente. A composição em ácido linolênico (consequentemente em trilinolenina) não foi considerada, pois este composto não é um componente principal dos óleos.

O modelo foi submetido a uma etapa de verificação para as matérias-primas e para o biodiesel. A densidade dos óleos foi calculada na simulação, tendo sido constatada uma dependência direta da estimação de valores críticos obtidos pelo método de contribuição de grupos. Foram encontrados erros na faixa dos 3% a 8%. No caso da verificação para os tipos de biodiesel, foram encontrados erros menores que 1% para a densidade, de 3% a 14% para a viscosidade e de 3% a 10% para o índice de iodo. As duas últimas apresentaram maior erro, possivelmente pela omissão da trilinolenina. Entretanto, os desvios encontrados são compatíveis com outras estimações semelhantes feitas em artigos da literatura.

Com estes novos compostos devidamente criados no HYSYS, foram sugeridas misturas de óleos vegetais de soja, algodão e canola, como uma estratégia para diminuir a

dependência da soja no setor do biodiesel a longo prazo. A conversão destes óleos e a purificação dos diferentes tipos de biodiesel produzidos foram considerados em dois casos de simulação distintos. O primeiro deles é através da lavagem com água (caso A), que é um processamento rápido, que retira o glicerol e o metanol do biodiesel através da mistura do combustível com água (que deve respeitar os níveis regulados pelas normas da ANP). O segundo utiliza a decantação (caso B), que não insere água no sistema, porém deixa o tratamento mais lento. Os dois casos foram comparados quanto ao rendimento (em termos da massa de biodiesel produzida) gerando uma análise econômica preliminar (considerando os preços de cada reagente e produto). O resultado desta análise revelou que o caso B foi mais viável, pois foi possível realizar a recuperação de metanol excedente, implicando não somente em melhores rendimentos (que ficaram em aproximadamente 79%), mas também em maiores valores agregados (chegando a até R\$ 250.719,75 por mês).

Além disso, a transesterificação em cada caso foi abordada de duas maneiras: uma mais simplificada assumindo uma conversão fixa de 95% e outra considerando dados cinéticos de energia de ativação e fator pré-exponencial retirados da literatura. Na primeira abordagem foi possível calcular o rendimento para todas as alimentações, enquanto que no segundo caso foi observada uma incompatibilidade com o óleo de canola e suas misturas, possivelmente pelo fato das propriedades cinéticas serem calculadas para o óleo de soja.

Uma outra análise foi realizada, através de um estudo preliminar da integração energética do segundo fluxograma proposto. A análise *pinch* fornece as demandas mínimas de utilidades, observadas quando ocorre o máximo aproveitamento de energia das correntes do processo. Os valores calculados foram de 188,55 kg/h para o vapor de alta pressão e 1879,85 kg/h para a água de refrigeração. Não foi possível desenvolver a rede de trocadores de calor que fornece este aproveitamento máximo, pois na extremidade da utilidade quente (que é a região mais limitada do sistema), os conceitos da análise *pinch* não foram aplicáveis. Alternativamente, foi proposta outra integração, que conectou correntes de processo próximas. Para um aumento de 9,51% na área de troca térmica, foram observadas reduções em todos os níveis de utilidades, de 22,64% para a água de refrigeração, 15,56% no vapor de alta pressão e 27,38% no vapor de baixa pressão. Com esta economia de utilidades, o investimento na nova rede de trocadores de calor se pagaria em 6 anos e 5 meses.

6.1 TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões de trabalhos futuros podem ser consideradas:

- A transição do pacote de fluido da equação de estado para modelos de atividade, como o NRTL ou UNIQUAC, é necessária para melhor descrever o comportamento do equilíbrio na fase líquida (por exemplo, na coluna de lavagem com água). Coeficientes de atividade entre pares de compostos, como por exemplo ésteres/glicerol, são empregados nestes modelos, mas não estão disponíveis na literatura ou na biblioteca do HYSYS. Estes parâmetros poderão ser estimados utilizando o módulo UNIFAC-ELL (equilíbrio líquido-líquido) do simulador.
- A estimativa de outras propriedades do óleo vegetal e do biodiesel. Para os óleos, por exemplo, sugere-se a viscosidade e índices de acidez e de iodo, enquanto que para o biodiesel, seria interessante o número de cetano e o índice de acidez, que são avaliações da qualidade do combustível final. Esta estimativa pode ser feita através de regressões de dados obtidos experimentalmente.
- O desenvolvimento de um modelo dinâmico. Desta forma, estratégias de controle da planta (local e supervisor), bem como de estudos de inicialização da planta (*start-up*) podem ser considerados. Uma outra alternativa é juntar a ideia de um modelo dinâmico e contínuo do HYSYS com o calendário de colheita de oleaginosas (de natureza discreta) em um modelo híbrido, permitindo uma tomada de decisões de acordo com a oferta de óleo em cada época do ano.
- Deve ser considerada também a substituição do tanque de decantação por uma centrífuga, que normalmente é feita em plantas reais. A implementação de centrífugas no HYSYS requer dados de testes empíricos, como por exemplo, a distribuição do diâmetro de gotas, diferenças de pressão toleráveis e a pressão de descarga.
- A investigação da dependência de dados cinéticos com a matéria-prima é um ponto que pode ser melhor estudado. Estes dados são específicos para a situação considerada, ou é possível obter dados de ampla abrangência, que sejam aplicáveis em todas as alimentações (com um certo desvio tolerável)? Com um conhecimento mais profundo desta cinética, é possível aproximar ainda mais o modelo da realidade, utilizando, por exemplo, uma proporção de metanol e óleo de 6:1.
- A inclusão de matrizes vegetais alternativas, como o pinhão-mansão, a palma e a mamona, que representa um desafio a mais na sua implementação, por possuir um ácido graxo diferente em sua composição (o ácido ricinoléico). A utilização da simulação nestes casos pode auxiliar no planejamento de experimentos em etapa pré-laboratorial.

- No melhoramento de ambos os fluxogramas sugeridos, pode-se considerar um evaporador imediatamente após a saída do reator, para promover a retirada do excesso de metanol logo no início da etapa de purificação. Com isso, são esperados aumentos no rendimento e valor agregado das misturas.
- Na linha de integração energética, deve-se investigar mais a fundo uma solução para se aplicar completamente a análise *pinch*, que certamente resultaria em uma rede ainda maior de trocadores de calor, mas com o menor consumo possível de utilidades.

REFERÊNCIAS

- ABOISSA. **Cotações de Mercado - Special Oils**. 2009. Disponível em: <http://bit.ly/3bMvxT>. (Acesso em: 06 nov. 2009).
- ALBUQUERQUE, M.; MACHADO, Y.; TORRES, A.; AZEVEDO, A.; CAVALCANTE JR., C.; FIRMIANO, L.; PARENTE JR., E. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, v. 34, 2009.
- ALLEN, C.; WATTS, K.; ACKMAN, R.; PEGG, M. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. **Fuel**, v. 78, 1999.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel - diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, 2008.
- ANP. Resolução 07/2008: Especificação do biodiesel. **Diário Oficial da União (20 de março)**, 2008. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- ANP. **Boletim Mensal de Biodiesel: Setembro/2009**. 2009. Disponível em: http://www.anp.gov.br/doc/biodiesel/Boletim_Mensal_de_Biodiesel_setembro09.pdf. (Acesso em: 29 out. 2009). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- ANP. **Leilões de Biodiesel**. 2009. Disponível em: http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/leilao_biodiesel.asp. (Acesso em: 14 out. 2009). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- ANP. **Relatórios de Acompanhamento de Mercado**. 2009. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?dw=10213>. (Acesso em: 10 dez. 2009). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- ANTCZAK, M.; KUBIAK, A.; ANTCZAK, T.; BIELECKI, S. Enzymatic biodiesel synthesis: Key factors affecting efficiency of the process. **Renewable Energy**, v. 34, 2008.
- ASHTON, R. Analysers for biodiesel. In: **European Biofuels Expo and Conference**. Nottingham: EBEC, 2008.
- ASPENTECH TECHNOLOGY. **Aspen HYSYS Simulation Basis**. Massachusetts: [s.n.], 2009.
- ASPENTECH TECHNOLOGY. **Aspen HYSYS User's Guide**. Massachusetts: [s.n.], 2009.
- AZOM MATERIALS. **Stainless Steel Grade 316 Properties, Fabrication and Applications**. 2001. Disponível em: <http://www.azom.com/details.asp?Articleid=863>. (Acesso em: 02 mar. 2010).

BARNWAL, B.; SHARMA, M. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in india. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, 2005.

BAUTISTA, L. F.; VICENTE, G.; RODRÍGUEZ, R.; PACHECO, M. Optimisation of fame production from waste cooking oil for biodiesel use. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, 2009.

BERTIN. **Biodiesel**. 2008. Disponível em <http://web.bertin.com.br/detGrupoBertin.php?codtexto=5>. Grupo Bertin.

BORBA, P. F. Carvão mineral. **Relatório anual do Departamento Nacional de Produção Mineral do Rio Grande do Sul**, 2007.

BOURNE JR., J. Green dreams. **National Geographic**, v. 10, 2007.

CAMPESTRE. **Óleos Vegetais**. 2009. Disponível em: http://www.campestre.com.br/oleos_vegetais.shtml. (Acesso em: 10 jun. 2009). Campes-tre Indústria e Comércio de óleos vegetais LTDA.

CANDEIA, R. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. Tese de Doutorado — Universidade Federal da Paraíba, 2008.

CHUNG, C. **Simulation Modeling Handbook: A Practical Approach**. Florida: CRC Press, 2004.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **20 20 by 2020: Europe's climate change opportunity**. 2008. Disponível em http://ec.europa.eu/commission_barroso/president/pdf/COM2008_030_en.pdf (Acesso em: 01 out. 2009).

DANTAS, M.; LIMA, A.; ARAÚJO, K.; SILVA, M. Estudo térmico do biodiesel etílico de Óleo de peixe e caracterização físico-química do biodiesel e das misturas. **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, 2007.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel**. Londres: Springer-Verlag Press, 2008.

DOELL, R.; KONAR, S.; BOOCOOCK, D. Kinetic parameters of a homogeneous trans-methylation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, 2008.

DORAN, P. **Bioprocess Engineering Principles**. 5. ed. Londres: Academic Press, 2000.

DU PLESSIS, L.; DE VILLIERS, J.; VAN DER WALT, W. Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflowerseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, 1985.

DURÃES, F.; LAVIOLA, B. **Pinhão Manso: Matéria-prima potencial para produção de biodiesel no Brasil**. 2009. Disponível em: <http://www.cnepae.embrapa.br/destaque/destaque.2009-11-04.4427358993>. (Acesso em: 18 nov. 2009). Embrapa Agroenergia.

EBRAHIM, M.; AL-KAWARI. Pinch technology: an efficient tool for chemical-plant energy and capital-cost saving. **Applied Energy**, v. 65, 2000.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATOR. Europe Brent Spot Price FOB (Dollars per Barrel). 2009. Disponível em: <http://tonto.eia.doe.gov/dnav/pet/hist/rbrteM.htm> (Acesso em: 01 out. 2009).

FIORI, M. **Banco Mundial culpa biocombustíveis por alta dos preços dos alimentos.** 2008. Disponível em <http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2008/07/07/materia.200807-07.1152784419/view> (Acesso em: 10 out. 2009).

FOLHA DE SÃO PAULO. **Entenda o que é a camada pré-sal.** 2009. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u440468.shtml>. (Acesso em: 05 jan. 2010).

FRANCO, M. **Integração energética de Sistemas de evaporação localizados abaixo do ponto Pinch.** Dissertação de Mestrado — Universidade Estadual de Campinas, 2001.

GOODWIN JR., J.; LOTHERO, E.; LOPEZ, D.; BRUCE, D. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, 2005.

GOPINATH, A.; PUHAN, S.; NAGARAJAN, G. Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. **Renewable Energy**, v. 34, 2009.

HARGREAVES, S. **Obama acts on fuel efficiency, global warming (26/01/2009).** 2009. Disponível em <http://edition.cnn.com/2009/BUSINESS/01/26/obama.green/index.html> (Acesso em: 16 fev. 2009).

HERNÁN-PEREZ, S.; SOLÉ, J. **Hidrogenació d'oli en condicions supercrítiques: estudi cinètic i disseny de la planta industrial.** Tese de Bacharelado — Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.

HIMMELBLAU, D. **Engenharia Química: Princípios e Cálculos.** 4. ed. Rio de Janeiro: Prentice/Hall do Brasil, 1984.

HIRSCH, R. Peaking of world oil production - an overview. Atlantic Council Workshop. 10 2006.

HOLANDA, A. Relatório: Biodiesel e inclusão social. **Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica**, 2004.

IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola.** 2009. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/defaulttab.shtm> (Acesso em: 10 mar. 2009).

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer.** 6. ed. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 2006.

JOELIANINGSIH; MAEDA, H.; HAGIWARA, S.; NABETANI, H. Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study. **Renewable Energy**, v. 33, 2008.

- KEMP, I. **Pinch Analysis and Process Integration**. 2. ed. Massachusetts: Butterworth-Heinemann Press, 2007.
- KERN, D. **Process Heat Transfer**. 21. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1983.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Blucher, 2006.
- KULKARNI, M.; DALAI, A. Waste cooking oils - an economical source for biodiesel: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, 2006.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1999.
- LIDE, D. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 86. ed. Florida: CRC Press, 2005.
- LINNHOFF, B.; FLOWER, J. Synthesis of heat exchanger networks. part i: Systematic generation of energy optimal networks. part ii: Evolutionary generation of networks with various criteria of optimality. **American Institute of Chemical Engineers' Journal**, v. 24, 1978.
- LUYBEN, W. **Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers**. 2. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1996.
- MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, 1999.
- MAGOSSI, E. **Petrobras deve entrar no etanol este ano (18/09/2009)**. 2009. Disponível em http://www.estadao.com.br/estadaodehoje/20090918/not_imp436939,0.php (Acesso em: 19 set. 2009).
- MDA. **Ministério do Desenvolvimento Agrário**. 2006. Disponível em <http://www.mda.gov.br/saf/index.php?scid=362> (Acesso em: 02 out. 2009).
- MJALLI, F.; SAN, L.; YIN, K.; HUSSAIN, M. Dynamics and control of a biodiesel transesterification reactor. **Chemical Engineering Technology**, v. 32, 2009.
- MME. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2008: Ano base 2007**, 2008.
- MORAES, M. **Biodiesel de Sebo: Avaliação de Propriedades e Testes de Consumo em Motores a Diesel**. Dissertação de Mestrado — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUNCHEZHIAN, N. Biodiesel as an alternative fuel for diesel engines - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, 2009.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, 1997.

OLIVEIRA, A.; SILVA JR., D.; FRANÇA, L.; CORRÊA, N.; ARAÚJO, M. Planta para a produção de biodiesel utilizando o simulador Aspen HYSYS. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**. Brasília: UnB, 2006.

PANDEY, A. **Handbook of Plant-Based Biofuels**. Florida: CRC Press, 2008.

PENG, D.; ROBINSON, D. A new two-constant equation of state. **Industrial and Chemical Engineering Fundamentals**, v. 15, 1976.

PETROBRAS. **Energias Renováveis**. 2008. Disponível em http://www2.petrobras.com.br/Petrobras/portugues/perfil/per_EnergRenov.htm (Acesso em: 02 out. 2009).

PETROBRAS. **REFAP S.A. - Contratos de Materiais**. 2009. Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/materiaishtm/contratos_materiais/PORTAL_8100_M/Documents/SPB_MM_WEB_SITE_8100_M_00023.htm. (Acesso em: 06 nov. 2009).

PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEL. **Petrobras Biocombustível adquire 50% de participação em Planta de Biodiesel no Paraná**. 2009. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/ri/port/comunicados/verComunicados.asp?id=4030&ano=2009>. (Acesso em: 20 nov. 2009).

PINTO, A.; DE ANDRADE, J.; GUARIERO, L.; RESENDE, M. Biodiesel: An overview. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, 2005.

REID, R.; PRAUSNITZ, J.; POLING, B. **The Properties of Gases and Liquids**. 4. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, Inc, 1987.

REIS, R. A. dos. Síntese de sistemas de integração energética - tecnologia pinch. Universidade Estadual do Rio de Janeiro. Outubro de 2006.

SHARMA, Y.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, v. 87, 2008.

SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. **Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus**. 1998. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24089.pdf>. (Acesso em: 29 out. 2009).

SHENOY, U. **Heat Exchanger Network Synthesis: Process Optimization by Energy and Resource Analysis**. 1. ed. Houston: Gulf Professional Publishing, 1995.

SIGMA ALDRICH. **Product Catalog (Triglycerides)**. 2009. Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html> (Acesso em: 02 jun. 2009).

SIMON-NG, K.; SALLEY, S.; TANG, H. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. **Fuel**, v. 87, 2008.

SMITH, R. **Chemical Process Design and Integration**. 2. ed. West Sussex: John Wiley and Sons, 2005.

SUAREZ, P.; LIMA, D.; SOARES, V.; RIBEIRO, E. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, 2004.

TURNER, T. **Modeling and Simulation of Reaction Kinetics for Biodiesel Production**. Dissertação de Mestrado — North Carolina State University, 2005.

TWU, C. Internally consistent correlation for predicting liquid viscosities of petroleum fractions. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, 1985.

TWU, C.; BLUCK, D.; COON, J.; CUNNINGHAM, J. A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 69, 1991.

UFV. **Cotação - Projeto Biodiesel**. 2009. Disponível em: <http://www.gestaodoagronegocio.com.br/biodieselufv/principal/default.asp>. (Acesso em: 06 nov. 2009). Universidade Federal de Viçosa.

VALDERRAMA, J.; ZARRICUETA, K. A simple and generalized model for predicting the density of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 275, 2009.

VENDRAMIN, E.; LÜDERS, R. Evaluating variability of biodiesel blends through discrete event simulation. In: **Anais do XLI Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional**. Porto Seguro/BA: SBPO, 2009. ISSN 1518-1731.

VENDRAMIN, E.; LÜDERS, R.; LENZI, M. Modelagem e simulação da produção de biodiesel usando diferentes óleos vegetais. In: **Anais do V Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Fortaleza/CE: PDPETRO, 2009.

VENDRAMIN, E.; LÜDERS, R.; LENZI, M. Modelagem e simulação de uma unidade produtora de biodiesel com diferentes composições de matéria-prima. In: **Anais do I Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos**. Curitiba/PR: I Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos, 2009. ISSN 1984-7521.

VISWANATH, D.; GOSH, T.; DUNN, D. **Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data**. Londres: Springer, 2007.

WDA. **The Market for Biodiesel and New Energies in Germany and their Effects on Agriculture**. 2009. Disponível em: http://www.hgca.com/document.aspx?fn=load&media_id=3269&publicationId=2132. (Acesso em: 06 nov. 2009).

YUAN, W.; HANSEN, A.; ZHANG, Q. Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 46, 2003.

ZHANG, Y. **Design and economic assessment of biodiesel production from waste cooking oil**. Dissertação de Mestrado — University of Ottawa, 2002.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.; MCLEAN, D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, 2003.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)