



Projeto de produção de biodiesel via mecanismos não usuais

João Ribeiro Pacheco

Projeto de Final de Curso

Orientador(es)

Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

André Ferreira Young, D. Sc.

Fevereiro de 2020

PROJETO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA MECANISMOS NÃO USUAIS

João Ribeiro Pacheco

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de engenheiro químico.

Aprovado por:

Ana Mehl, D. Sc.

Hugo Gomes D'Amato Villardi, D. Sc.

Alexandre de Castro Leiras Gomes, D. Sc.

Orientado por:

Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

André Ferreira Young, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2020

Pacheco, João Ribeiro.

Projeto de produção de biodiesel via mecanismos não usuais / João Ribeiro Pacheco.
Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

xii, 151 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,
2020.

Orientador(es): Raquel Massad Cavalcante e André Ferreira Young.

1. Biodiesel. 2. Simulação. 3. Metil acetato. 4. Ácido acético. 5. Dimetil carbonato.
6. Avaliação. 7. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Raquel Massad Cavalcante
e André Ferreira Young. I. Projeto de produção de biodiesel via mecanismos não
usuais.

Dedico este trabalho aos meus irmãos Mateus, Gustavo e Rafaela, à
minha mãe e a meu pai e tia Chris, por me mostrarem que, quando
se ama incondicionalmente, nunca se está sozinho;

Aos meus primos, que, ainda hoje, são meus amigos de infância;

A minha tia Bartira, meu tio Marco e prima Luana, por me acolherem
todas as vezes que eu precisei;

A Ana Cláudia, por ser muito mais do que uma companheira todos os
dias;

À minha família, por me fazer sentir amado a cada segundo da minha vida;

Aos meus amigos de Salvador, por sempre me lembrarem onde fica minha
casa;

E aos amigos que fiz no Rio, por serem minha família quando estive
longe daquela com a qual eu cresci.

Sem vocês, eu não teria motivos para esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Raquel e André, por todo tempo e energia investidos neste trabalho.

À UFRJ, que me permitiu realizar meu sonho de contribuir com a ciência do meu país.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de engenheiro químico.

PROJETO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA MECANISMOS NÃO USUAIS

João Ribeiro Pacheco

Fevereiro, 2020

Orientadores: Prof^a. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.
Prof. André Ferreira Young, D. Sc.

O biodiesel é um biocombustível de grande interesse e tem a sua produção bem consolidada no mundo, panorama no qual o Brasil se destaca como segundo maior produtor mundial, com perspectivas de ocupar o primeiro lugar com o aumento gradativo da sua adição obrigatória no diesel tradicional. O processo de produção mais utilizado hoje é a transesterificação alcalina, no qual a presença do catalisador homogêneo exige que o óleo utilizado como matéria-prima seja tratado antes de ser introduzido no processo, além de dificultar a purificação dos produtos. A transesterificação produz como subproduto o glicerol, componente de baixo valor agregado cujo aumento de oferta com a crescente produção de biodiesel o torna pouco atrativo economicamente. Nos últimos anos, vêm sendo estudadas rotas de obtenção de biodiesel alternativas à transesterificação, que obtêm como subproduto compostos de valores econômicos elevados. O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo inédito de três rotas para produção de biodiesel via mecanismos não usuais: interesterificação com metil acetato, hidrólise com ácido acético e posterior esterificação com metanol, e reação com dimetil carbonato, para dimensionar plantas industriais produtoras do biocombustível e, assim, avaliar investimento, custo e lucro. Foi mostrado que a interesterificação e a reação com dimetil carbonato possibilitam a produção lucrativa de biodiesel, sem subsídios no preço de matéria-prima, devido, principalmente, à comercialização de subprodutos.

ÍNDICE

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xi
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Panorama atual	1
1.2 – O processo de transesterificação para obtenção do biodiesel	3
1.3 – Tecnologias alternativas de produção de biodiesel	5
1.4 – Objetivos do trabalho	7
Capítulo 2 – Rotas alternativas	8
1.5 – Rota 1: Interesterificação com metil acetato	10
1.6 – Rota 2: Hidrólise com ácido acético e esterificação com metanol	15
2.2.1 – Primeira etapa: reação com ácido acético	15
2.2.2 – Segunda etapa: esterificação com metanol	17
2.3 – Rota 3: Reação com dimetil carbonato (DMC)	20
2.4 – Outras rotas	26
Capítulo 3 – Preparação do ambiente de simulação	28
3.1 – Definição dos componentes envolvidos	28
3.1.1 – Representação do óleo, ácidos graxos, biodiesel, dimetil carbonato e dicarbonato de glicerol	29
3.1.2 – Representação dos outros reagentes e subprodutos	32
3.2 – Definição do pacote termodinâmico	32
3.3 – Definição da capacidade produtiva das plantas	32
3.4 – Definição das correntes de entrada	33
3.5 – Modelagem das reações	33
3.5.1 – Interesterificação com metil acetato	34
3.5.2 – Hidrólise com ácido acético	39
3.5.3 – Esterificação com metanol	40
3.5.4 – Reação com dimetil carbonato	43
Capítulo 4 – Simulação dos processos alternativos de produção de biodiesel	45
4.1 – Rota 1: Esterificação com metil acetato	47
4.2 – Rota 2: Hidrólise com ácido acético e esterificação com metanol	53
4.2.1 – Primeira etapa	53

4.2.2 – Lavagem aquosa	55
4.2.3 – Esterificação supercrítica	59
4.3 – Rota 3: Reação com dimetil carbonato	62
Capítulo 5 – Dimensionamento dos principais equipamentos	67
5.1 – Reatores	67
5.2 – Colunas de destilação	68
5.3 – Vasos de <i>flash</i>	70
5.4 – Sistemas de Lavagem	71
5.5 – Trocadores de calor	71
Capítulo 6 – Análise econômica preliminar dos processos	74
6.1 – Investimento	76
6.1.1 – Custo das bombas	77
6.1.2 – Custo dos motores elétricos	79
6.1.3 – Custo dos expansores	79
6.1.4 – Custo dos trocadores de calor	80
6.1.5 – Custo dos vasos de <i>flash</i>	81
6.1.6 – Custo de colunas de destilação	83
6.1.7 – Custo dos reatores PFR	84
6.1.8 – Custo do sistema de lavagem e decantador	85
6.2 – Custos de produção	85
6.3 – Critérios para avaliação econômica	86
Capítulo 7 – Resultados e discussões	88
7.1 – Dimensionamento e custo dos equipamentos	88
7.2 – Análise dos indicadores econômicos	96
Capítulo 8 – Conclusões e sugestões	103
Referências Bibliográficas	106
Anexo 1 – Caracterização das correntes de processo	114
Anexo 2 – Dimensões e informações dos equipamentos	133
Anexo 3 – Resultados econômicos	150

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Evolução da produção nacional de biodiesel nos últimos anos	2
Figura 1.2 – Comparação entre os preços do biodiesel e o óleo diesel.	2
Figura 1.3 – Preço de leilão de biodiesel na última década.	3
Figura 1.4 – Reação de transesterificação entre triglicerídeo e álcool na formação de biodiesel e glicerol.	4
Figura 2.1 – Degradação térmica do metil estereato, metil oleato, metil linoleato e do metil linolênico em diferentes temperaturas	9
Figura 2.2 – Decomposição térmica do metil oleato e do metil linoleato.	9
Figura 2.3 – Estequiometria global da reação de interesterificação entre o metil acetato e triglicerídeos	10
Figura 2.4 – Rendimentos para FAME e biodiesel (FAME + triacetina) através da interesterificação do óleo de colza e metil acetato, a diferentes temperaturas.	12
Figura 2.5 – Diagrama simplificado para o processo de interesterificação com metil acetato.	15
Figura 2.6 – Reação de hidrólise entre triglicerídeo e ácido acético	16
Figura 2.7 – Rendimento de FFA em massa na hidrólise com ácido acético em diferentes temperaturas, 20 MPa e razão molar de 52:1.	17
Figura 2.8 – Reação de esterificação entre ácidos graxos e metanol	17
Figura 2.9 – Rendimentos molares da esterificação de ácidos graxos com metanol a 270 °C e 10 MPa com diferentes razões molares.	19

Figura 2.10 – Diagrama do processo de obtenção de biodiesel por hidrólise com ácido acético e esterificação com metanol.	20
Figura 2.11 – Reação com dimetil carbonato em duas etapas.	21
Figura 2.12 – Conversão de óleo cru de pongamia em biodiesel por reação com dimetil carbonato em diferentes temperaturas	22
Figura 2.13 – Processo utilizando DMC como reagente, produzindo FAME e dicarbonato de glicerol (GDC) como produtos.	26
Figura 3.1 – Comparação através do gráfico de Arrhenius dos parâmetros cinéticos para reação de primeira ordem entre três trabalhos	37
Figura 3.2 – Gráfico de Arrhenius para os parâmetros cinéticos da reação de interesterificação com metil acetato.	39
Figura 3.3 – Gráfico de Arrhenius para os parâmetros cinéticos da reação de esterificação com metanol.	42
Figura 3.4 – Gráfico de Arrhenius para a reação com dimetil carbonato	44
Figura 4.1 – Fluxograma de processo para a Rota 1: cenários 1, 3, 5 e 6.	48
Figura 4.2 – Fluxograma de processo para a Rota 1: cenários 2 e 4	49
Figura 4.3 – Fluxograma de processo para primeira etapa da Rota 2.	54
Figura 4.4 – Fluxograma de processo para lavagem intermediária da Rota 2	57
Figura 4.5 – Fluxograma de processo para etapa de esterificação supercrítica da Rota 2.	60
Figura 4.6 – Fluxograma de processo para rota 3, cenários 1 e 3	64
Figura 4.7 – Fluxograma de processo para rota 3, cenários 2 e 4	65
Figura 7.1 – Custo relativo de cada tipo de equipamento para os cenários da Rota 1	93

Figura 7.2 – Custo relativo de cada tipo de equipamento para os cenários da Rota 2	93
Figura 7.3 – Custo relativo de cada tipo de equipamento para os cenários da Rota 3	94
Figura 7.4 – Distribuição de custos da Rota 1	99
Figura 7.5 – Distribuição de custos da Rota 2	99
Figura 7.6 – Distribuição de custos da Rota 3	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Grupos de primeira ordem de Constantinou-Gani e suas contribuições	30
Tabela 3.2 – Composição mássica dos óleos de colza, soja, girassol e <i>Pongamia pinnata</i>	30
Tabela 3.3 – Propriedades estimadas para o óleo, Ácido Graxo e Biodiesel	31
Tabela 3.4 – Propriedades estimadas para o dimetil carbonato e o dicarbonato de glicerol	31
Tabela 3.5 – Constantes de velocidade de reação para a interesterificação com metil acetato para diferentes temperaturas e óleos - k ($\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) - e respectivas energias de ativação (kJ/mol).	35
Tabela 3.6 – Parâmetros cinéticos de modelo rigoroso para interesterificação com metil acetato.	37
Tabela 3.7 – Dados utilizados na linearização da equação de Arrhenius para a constante de reação de interesterificação com metil acetato	38
Tabela 3.8 – Coeficientes da linearização da Equação 3.18 e os parâmetros cinéticos da reação de interesterificação com metil acetato.	39
Tabela 3.9 – Parâmetros cinéticos para a reação de esterificação com metanol.	41
Tabela 3.10 – Dados utilizados na linearização da equação de Arrhenius para as constantes de reação de metil esterificação.	42
Tabela 3.11 – Parâmetros cinéticos da reação de metil esterificação.	42

Tabela 3.12 – Dados utilizados na linearização da equação de Arrhenius para as constantes de reação com dimetil carbonato.	44
Tabela 3.13 – Parâmetros cinéticos da reação om dimetil carbonato	44
Tabela 4.1 – Limites de especificação do biodiesel.	47
Tabela 6.1 – Preço dos reagentes, produtos e outros componentes dos processos (US\$/kg).	74
Tabela 6.2 – Espessura mínima de vasos a depender do diâmetro	82
Tabela 7.1 – Custo e principais informações dos equipamentos dos processos da Rota 1	88
Tabela 7.2 – Custo e principais informações dos equipamentos do processo da Rota 2	90
Tabela 7.3 – Custo e principais informações dos equipamentos dos processos da Rota 3	91
Tabela 7.4 – Investimento total, principais custos e receita dos processos analisados (US\$ x 10 ⁶)	97
Tabela 7.5 – Informações de venda de equilíbrio do subproduto dos diferentes cenários.	98

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Panorama Atual

O biodiesel atualmente é um importante biocombustível de interesse mundial, por ser considerado uma fonte energética sustentável de origem renovável (DE MELLO *et al.*, 2017a). Sendo sua matéria-prima mais utilizada óleo vegetal, o ciclo de produção do combustível tem o potencial de fechar o ciclo de carbono (DE MELLO *et al.*, 2017b). Além disso, a utilização do biodiesel gera menos poluentes do que o diesel de origem fóssil, principalmente CO₂, CO e SO₂, embora apresente maior emissão de NO_x (KUMAR e NERELLA, 2009; TIN, TAT, e TEONG, 2014).

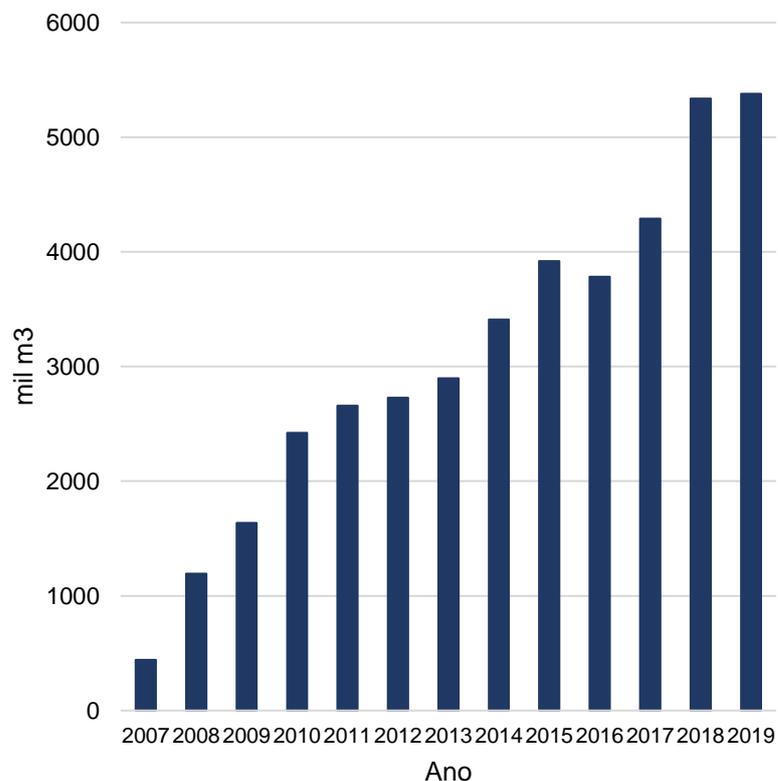
O Brasil é um grande produtor mundial de biodiesel, ficando em segundo lugar em volume de produção em 2018, totalizando quase 5,4 bilhões de litros, atrás apenas dos Estados Unidos, que produziu 6,9 bilhões de litros. A produção nacional de biodiesel vem crescendo nos últimos anos, protagonizada pelas regiões Centro-Oeste e Sul, responsáveis por 41,6% e 40,6% do total produzido entre janeiro e agosto de 2019, respectivamente (STATISTA, 2019).

A Figura 1.1 apresenta a evolução da produção de biodiesel desde o início da série histórica em 2007. A expectativa é que este número cresça ainda mais no início da próxima década, com o incremento gradual da porcentagem do biodiesel no óleo diesel, de 11% (B11), em agosto de 2019, até atingir o valor de 15% (B15) em 2023. Este incremento aumentará a demanda doméstica em cerca de 85% e levando a uma produção anual de 10 bilhões de litros, o que colocaria o Brasil como maior produtor mundial do biocombustível, além de contribuir para o aumento da participação de energias renováveis na matriz energética (ANP, 2019a; MME, 2018).

Mesmo com a produção nacional bem estabelecida e com a expectativa de aumento significativo, o biodiesel ainda não se mostra técnica e economicamente viável como o diesel de origem fóssil, o que reflete na diferença de preço entre os dois combustíveis, como mostra a Figura 1.2 (MME, 2017). Inclusive, nos últimos dez anos, o preço do biodiesel apresentou oscilações relacionadas à característica cíclica do mercado, e não é possível observar, por este parâmetro, que os avanços tecnológicos recentes tenham sido eficazes para reduzir o custo de produção e, assim, baratear o

combustível. O comportamento do preço médio do biodiesel pode ser observado na Figura 1.3 (ANP, 2009-19).

Figura 1.1. Evolução da produção nacional de biodiesel nos últimos anos. Produção de 2019 é relativa apenas até ao mês de novembro.



Fonte: adaptado de ANP, 2019a.

Figura 1.2. Comparação entre os preços do biodiesel e o óleo diesel.

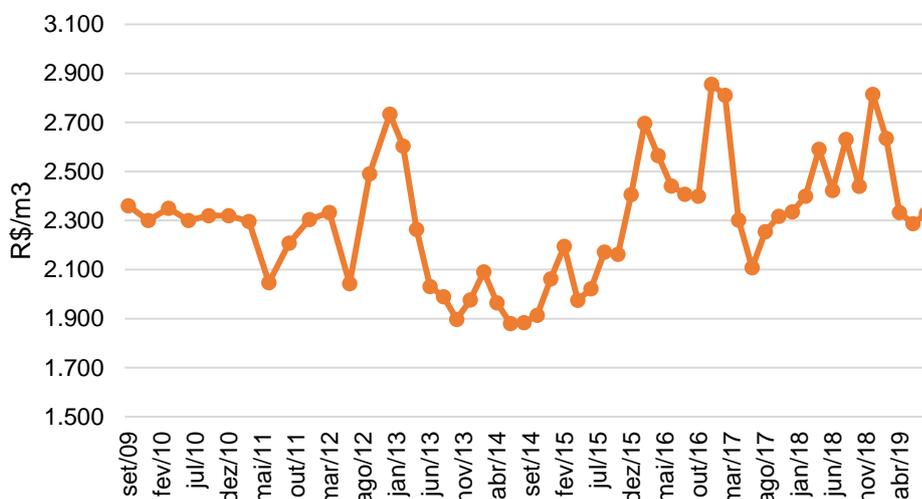


Fonte: MME, 2017

No Brasil, a venda de biodiesel é realizada através de leilões organizados pela ANP, que visam a aquisição do mesmo por distribuidoras, refinarias e importadoras

para incorporar o volume mínimo ao óleo diesel, o que garante o mercado do biocombustível (ANP, 2019b). Há também o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que visa estruturar a cadeia de produção de forma sustentável socioeconomicamente, conferindo aos produtores que favorecem a agricultura local ao adquirir a matéria-prima o Selo Combustível Social. Tais produtores recebem incentivos tanto fiscais quanto econômicos do governo, além de ter garantia sobre a venda do biodiesel. Assim, a cadeia produtiva do biodiesel no Brasil ainda necessita ser subsidiada (MDA, 2011).

Figura 1.3. Preço de leilão de biodiesel na última década.



Fonte: Adaptado de ANP, 2009-19

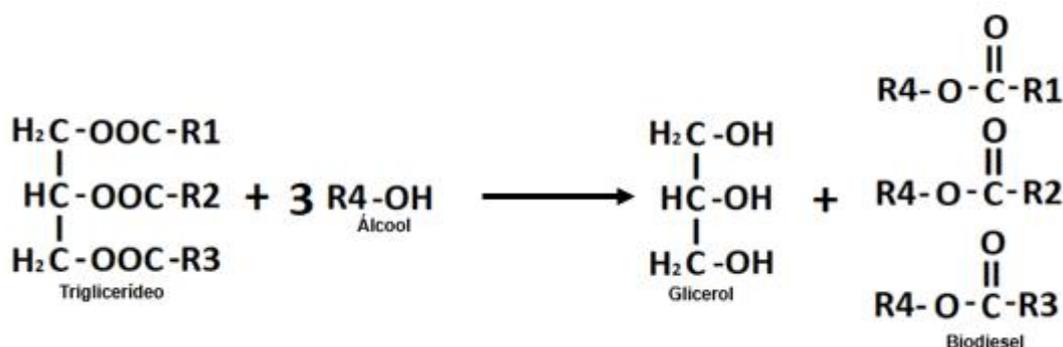
1.2 – O processo de transesterificação para obtenção do biodiesel

A transesterificação via catálise homogênea alcalina é, atualmente, o processo mais utilizado para a produção de biodiesel, devido às condições brandas do processo – a reação ocorre a 60 °C -, ao baixo tempo requerido e pouco excesso de álcool. O catalisador utilizado geralmente é o hidróxido de sódio ou potássio, devido ao custo, em proporções de até 1% em relação à massa de óleo. A reação de transesterificação ocorre entre uma molécula de triglicerídeo proveniente do óleo vegetal e três moléculas do álcool (geralmente metanol), gerando glicerol e alquil ésteres de ácidos graxos (FAAE – *Fatty Acids Methyl Esters*, em inglês), cuja mistura configura o biodiesel (Young, Pessoa e Queiroz, 2015a). Caso o álcool utilizado seja o metanol, é

são formados metil ésteres de ácidos graxos (FAME – *Fatty Acids Methyl Esters*, em inglês). O esquema da reação pode ser visto na Figura 1.4.

O mecanismo da reação se dá em três etapas: primeiro, uma molécula do álcool reage com o triglicerídeo, gerando uma molécula de FAME e uma molécula de diglicerídeo; a seguir, uma segunda molécula de álcool reage com o diglicerídeo formando outra molécula de FAME e uma molécula de monoglicerídeo que, por fim, reage com a terceira molécula de álcool para formar a última molécula de FAME e glicerol (FREEDMAN, BUTTERFIELD e PRYDE, 1986).

Figura 1.4. Reação de transesterificação entre triglicerídeo e álcool na formação de biodiesel e glicerol.



Fonte: Adaptado de Freedman *et al*, 1986.

Este processo convencional, contudo, apresenta o grande inconveniente do catalisador utilizado. Devido ao hidróxido, o processo se torna altamente sensível à presença de ácidos graxos livres (FFA – *Free Fatty Acids*, em inglês) e água no óleo utilizado, pois o primeiro é saponificado em reação favorecida pela segunda. A formação de sabão diminui consideravelmente o rendimento do processo por consumir o catalisador e triglicerídeos reagentes, além de dificultar a separação do glicerol e do FAME no *downstream*. Desta forma, o óleo não deve conter níveis acima de 0,5% de FFA e 0,06% de água (KUSDIANA e SAKA, 2004a; MA e HANNA, 1999).

Sendo assim, a produção de biodiesel via transesterificação alcalina necessita de etapas prévias de tratamento para utilização do óleo, o que encarece consideravelmente o processo, adicionando operações como neutralização e secagem. Isto dificulta a utilização de óleos usados como matéria-prima e torna a viabilidade do processo extremamente sensível ao custo do óleo vegetal. (YOUNG, PESSOA e QUIEROZ, 2015b). Mesmo com o tratamento do óleo, a presença do

catalisador dificulta a purificação tanto do biodiesel quanto do glicerol. É necessário um sistema de lavagem para separar o biodiesel do glicerol e do catalisador, que saem na fase aquosa. Posteriormente, o glicerol é purificado através de neutralização com ácido seguida de clarificação. Portanto, a presença do hidróxido encarece a obtenção do subproduto principal do processo e produz quantidades elevadas de sais e efluentes aquosos (YOUNG, PESSOA, e QUEIROZ, 2015c).

1.3 – Tecnologias alternativas de produção de biodiesel

Como tentativa de solução dos problemas ligados ao catalisador, processos alternativos foram desenvolvidos ao longo dos anos. Inicialmente desenvolvido por Kusdiana e Saka (2001), o processo via álcool supercrítico não necessita de catalisador, por isso apresenta as vantagens de necessitar de pouco ou nenhum tratamento da matéria-prima e purificação de produto mais simples, além de obter altos rendimentos em pouco tempo, devido à alta temperatura (TIN *et al.*, 2014).

Em condições supercríticas, água e FFA não se tornam um problema para o processo. Com a presença destes dois compostos, três reações podem ocorrer: transesterificação de triglicerídeos em FAME, hidrólise de triglicerídeos em ácidos graxos livres (se grandes proporções de água forem usadas) e esterificação de ácidos graxos em FAME. Estes compostos não apenas deixam de comprometer o rendimento do processo, mas tanto os FFA e a água possuem poder catalítico ácido, favorecendo a reação. Assim sendo, pode-se obter rendimentos a partir de óleos usados tão altos quanto os obtidos com óleos virgens ao se utilizar o processo supercrítico (KUSDIANA e SAKA, 2004a).

Utilizando metanol em estado supercrítico, é possível obter biodiesel sem nenhum tipo de catalisador, com 95% de rendimento em apenas 6 minutos de processo. Para isto, altas temperatura, pressão e razão molar são empregadas – o processo se dá a 350 °C e 20 MPa, com razão molar de 42:1 de metano para óleo. Estas condições, quando comparadas com as do processo convencional, requerem um gasto de energia muito maior, e a análise dessa desvantagem é crucial, considerando que o biodiesel deve ser uma solução sustentável para a demanda energética do planeta (KUSDIANA e SAKA, 2001; TIN *et al.*, 2014).

Por isso, um processo similar foi proposto por Kusdiana e Saka (2004b), que envolve a conversão de triglicerídeo em FAME em duas etapas – a primeira é a hidrólise dos triglicerídeos com água em condições subcríticas, formando ácidos graxos e glicerol; a segunda é a esterificação desses ácidos com metanol supercrítico, formando FAME e água. Ambas as reações apresentam altos rendimentos com 20 min de reação a 270 °C (KUSDIANA e SAKA, 2004b). Mesmo exigindo temperaturas menos agressivas, este processo requer operações de separação entre as etapas, o que significa aquecimentos e resfriamentos sucessivos, logo pode não ser energeticamente vantajoso, já que o gasto energético não foi estudado pelos autores.

As elevadas temperaturas empregadas no processo supercrítico levam a um problema adicional, além do gasto energético, que é a possível degradação das moléculas de biodiesel. Quando expostos às temperaturas mencionadas, os metil ésteres de ácido graxo, principalmente os poli-insaturados, se tornam mais reativos e, assim, sujeitos a desnaturações como oxidação (IMAHARA *et al.*, 2008).

Os processos utilizando álcool supercrítico e catálise alcalina possuem uma desvantagem em comum: ambos geram glicerol de baixa pureza como subproduto, contaminado sobretudo com metanol e água proveniente dos processos de separação. Este fato é inerente à reação de transesterificação. Na produção de biodiesel por esta rota, obtém-se aproximadamente 10% da massa de óleo em glicerol cru (baixa pureza). Assim sendo, com o aumento gradativo da demanda mundial por biodiesel, a produção paralela de glicerol está aumentando consideravelmente a oferta do subproduto, diminuindo seu preço de mercado, o que, por sua vez, torna o processo de purificação economicamente pouco vantajoso. Em 2011, um excedente de 3 milhões de toneladas de glicerol foi produzido e, ao considerar a previsão de produção de 7,66 milhões de toneladas para 2020 – inclusive por transesterificação para produção de biodiesel -, a problemática fica clara (MONTEIRO *et al.*, 2018, JOHNSON e TACONI, 2009; SAKA *et al.*, 2010).

Embora o glicerol tenha ampla aplicabilidade, principalmente nas indústrias farmacêutica, de cosméticos e de alimentos, o cenário que se apresenta levou, nos últimos anos, à busca de novas aplicações e de processos que podem agregar valor a este subproduto, dando origem a moléculas mais atrativas ao mercado (JOHNSON e TACONI, 2009; MONTEIRO *et al.*, 2018). Esta estratégia, se analisada no contexto da viabilização do biodiesel, significa mais etapas em um processo já complexo. Desta

forma, parece lógica a procura por rotas alternativas que, no lugar da produção do glicerol, gerem como subprodutos compostos economicamente mais atrativos. A análise econômica de estratégias diferenciadas é de vital importância para consolidação do biodiesel como substituto do diesel, visto que até aqui o estudo extensivo de processos de transesterificação com álcool ainda não levou a resultados satisfatórios.

1.4 – Objetivos do trabalho

O presente trabalho tem como principal objetivo realizar a análise econômica de três rotas de produção de biodiesel alternativas, através da elaboração e simulação de fluxogramas de processo, para posteriormente compará-las quanto à atratividade econômica.

Durante o trabalho, também se buscou analisar o desempenho de pacotes termodinâmicos do simulador nos processos e se as cinéticas reacionais assumidas geram resultados consistentes com os descritos pela literatura. Além disso, a purificação do biodiesel para adequação às especificações da ANP foi sempre considerada.

Por fim, objetivou-se determinar qual opção seria a mais atrativa: a utilização dos subprodutos gerados como aditivos ao biodiesel ou a comercialização dos compostos em separado.

CAPÍTULO 2 – ROTAS ALTERNATIVAS

As rotas alternativas tratadas neste trabalho são processos de obtenção de biodiesel via reações químicas diferentes da transesterificação. Elas diferem, portanto, das tecnologias alternativas usuais, como catálise heterogênea, enzimática e em meio supercrítico convencional, que promovem a transesterificação em condições distintas. Como a formação de glicerol como subproduto está ligada à transesterificação de triglicerídeos por álcoois, outras rotas supercríticas se propõem a utilizar outros reagentes para o mesmo fim – metil acetato, ácido acético e dimetil carbonato –, gerando subprodutos de maior valor econômico que o glicerol. Essas rotas alternativas, portanto, apresentam todas as vantagens e desvantagens mencionadas para o processo de transesterificação supercrítica, com o diferencial de apresentarem subprodutos mais atrativos economicamente (TIN, TAT e TEONG, 2014).

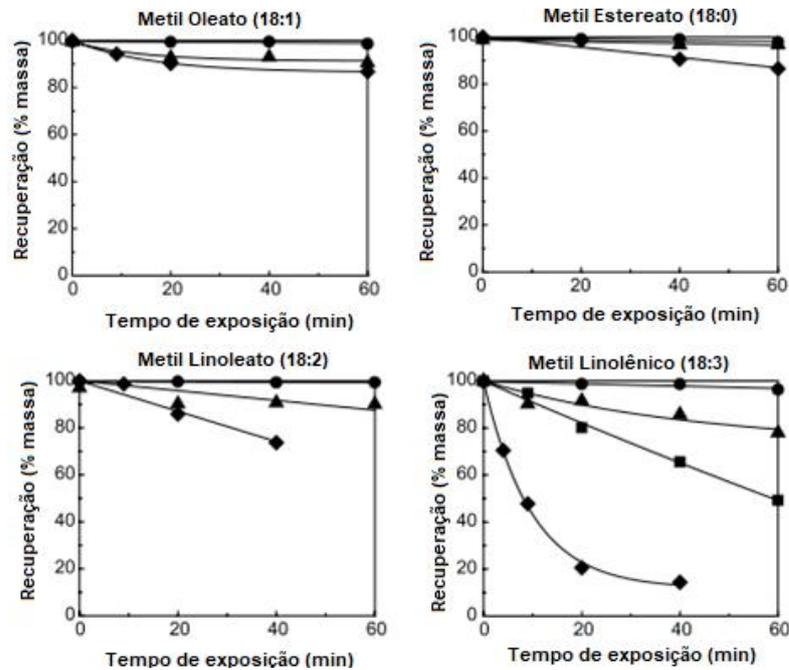
O presente capítulo tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica do estado da arte de três rotas que utilizam mecanismos não usuais para obtenção de biodiesel. Os trabalhos mencionados, contudo, limitam-se à viabilidade técnica das reações, deixando de discutir aspectos como gasto energético e desempenho de processos de separação, o que torna a discussão destes fatores inédita no presente trabalho.

Entre estas desvantagens, destaca-se a degradação energética. Quanto maior o teor de insaturação do éster, mais sensível este é à temperatura. Saka *et al.* (2008) analisaram a decomposição térmica de algumas moléculas de FAME (metil palmitato -16:0; metil estereato – 18:0; metil oleato – 18:1; metil linoleato – 18:2; e metil linolenato – 18:3) em temperaturas entre 270 e 350 °C. Até 300 °C, pouca ou nenhuma degradação foi observada em metil ésteres insaturados ou monoinsaturados, mesmo após 60 minutos de exposição. O metil oleato e o metil linoleato apresentaram degradação perceptível a 350 °C, após 20 minutos de exposição, principalmente o linoleato por ser poli-insaturado. Estes resultados estão expostos na Figura 2.1 (IMAHARA *et al.*, 2008).

Niza *et al.* (2013a) também estudaram a estabilidade do metil oleato e do metil linoleato sob temperaturas entre 330 °C e 420 °C, e obtiveram resultados similares para o composto monoinsaturado: o metil oleato apresentou 77% de recuperação ao ser exposto a 360 °C por 60 minutos. Já o metil linoleato apresentou grandes perdas

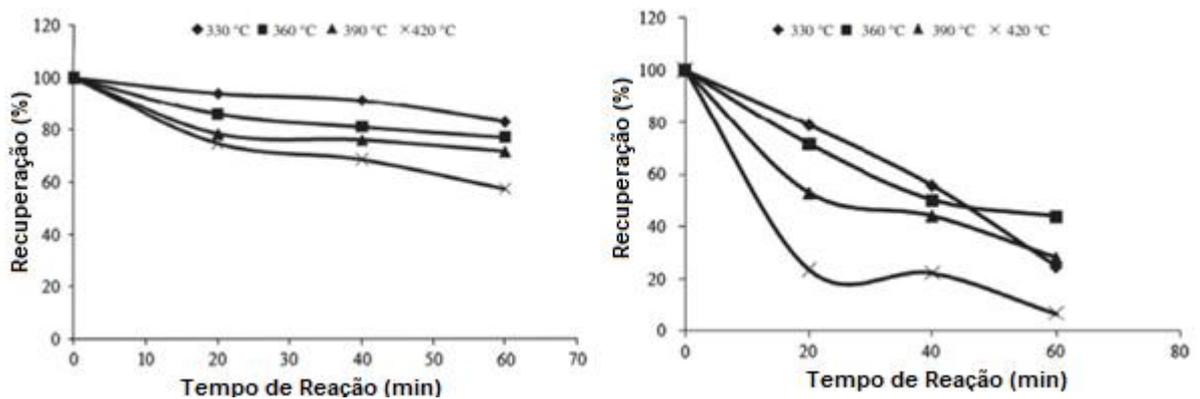
mesmo com exposições de 20 minutos a 330 °C. Os resultados dos autores estão resumidos na Figura 2.2.

Figura 2.1. Degradação térmica do metil estereato (superior direito), metil oleato (superior esquerdo), metil linoleato (inferior esquerdo) e do metil linolênico (inferior direito) em diferentes temperaturas: 270 °C (●), 300 °C (▲), 320 °C (■) e 350 °C (◆).



Fonte: Adaptado de IMAHARA *et al.*, 2008

Figura 2.2. Decomposição térmica do metil oleato (esquerda) e do metil linoleato (direita).

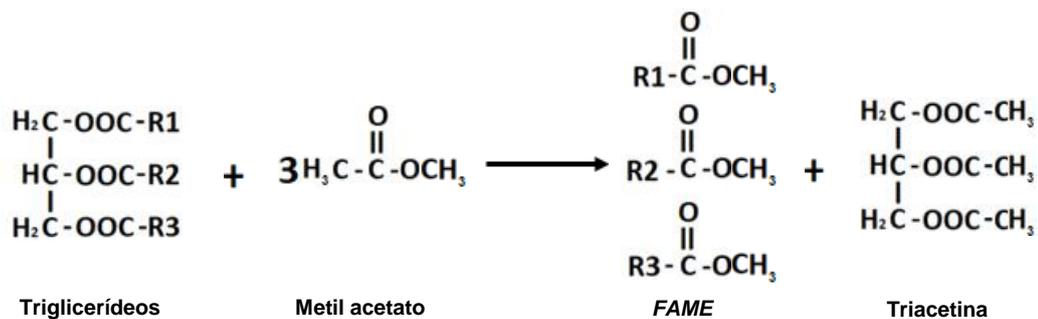


Fonte: Adaptado de NIZA *et al.*, 2013a

2.1 – Rota 1: Interesterificação com metil acetato

Esta rota consiste em uma única etapa, na qual ocorre a interesterificação entre o metil acetato e os triglicerídeos do óleo, formando os metil ésteres de ácido graxo e a triacetina como subproduto. Esta reação também ocorre em três etapas reversíveis, assim como a transesterificação: na primeira, uma molécula de triglicerídeos reage com uma de metil acetato para formar uma molécula de FAME e monoacetil diglicerídeo. Em seguida, uma molécula de monoacetil diglicerídeo reage com a segunda molécula de metil acetato para formar outra de FAME e diacetil monoglicerídeo; por fim, diacetil monoglicerídeo reage com uma molécula de metil acetato para formar a terceira molécula de FAME e a triacetina. Caso haja presença de ácidos graxos livres no óleo, estes são esterificados pelo metil acetato em FAME, gerando como subproduto paralelo o ácido acético. Outras reações paralelas que podem ocorrer são a hidrólise dos triglicerídeos devido à presença de água, formando FFA e glicerol, e a reação do glicerol com o ácido acético derivado da esterificação, formando triacetina e água (SAKA e ISAYAMA, 2009; NIZA *et al.*, 2013b). A estequiometria da reação pode ser visualizada na Figura 2.3.

Figura 2.3. Estequiometria global da reação de interesterificação entre o metil acetato e triglicerídeos.



Fonte: Adaptado de SAKA e ISAYAMA, 2009

A síntese do metil acetato pela reação de esterificação entre o metanol e o ácido acético sob a catálise de um ácido forte é um processo bem estabelecido na indústria. Sendo seu ponto crítico 234 °C e 4,69 MPa, sua utilização como reagente em um processo supercrítico é viável. Como possui ponto de ebulição a 57 °C, o

excesso não reagido é facilmente separado por destilação para recirculação (PÖPKEN, GÖTZE e GMEHLING, 2000; SAKA e ISAYAMA, 2009).

A produção de triacetina como subproduto é a grande vantagem desta rota. Embora seu valor comercial seja maior que o do glicerol, outra estratégia, que não sua exploração comercial, pode se mostrar mais vantajosa: incluir o volume de subproduto gerado no produto principal, obtendo assim mais volume de biocombustível, agora uma mistura de FAME e triacetina. Desta forma, não haveria a necessidade de purificar a triacetina no processo (SAKA e ISAYAMA, 2009).

Esta alternativa de produto final só é possível pois a triacetina, além de ser miscível com metil ésteres de ácidos graxos, não influencia as propriedades do combustível de modo a deixá-las fora de padrão. Casas *et al.* (2010) estudaram a influência de diferentes concentrações de triacetina no biodiesel até 20% em massa, que seria a proporção estequiométrica dos dois componentes. Propriedades importantes do biodiesel enquanto combustível, como viscosidade cinemática, ponto de fluidez, ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de fulgor e número de cetano, não foram influenciadas ou foram melhoradas com a adição do subproduto, permanecendo dentro dos padrões europeu e norte americano. (CASAS *et al.*, 2010).

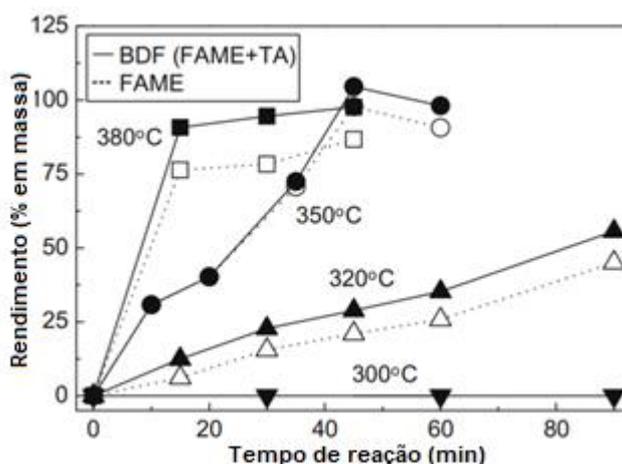
Contudo, a presença da triacetina reduz o calor de combustão do combustível (HHV – *Higher Heat Value*, em inglês) e aumenta sua densidade, de forma que, para o padrão europeu, a adequação do produto nestes parâmetros tolera no máximo 10% em massa de triacetina – o padrão europeu estabelece como limite de densidade 900 kg/m³, assim como a legislação brasileira da ANP. A triacetina, no entanto, é suscetível a decomposição térmica, em temperaturas similares às de FAME. Após exposição de 50 minutos à temperatura de 345 °C, a recuperação da triacetina é reduzida pela metade; após exposição de 30 minutos, até 70% pode ser recuperado (CAMPANELLI, BANCHERO, e MANNA, 2010; SAKA e ISAYAMA, 2009; ANP, 2014).

Saka *et al.* (2009) viabilizaram a rota de interesterificação com metil acetato ao com óleo de colza em uma razão molar de 42:1 (óleo metil acetato), a 20 MPa, variando a temperatura entre 270 e 380 °C em um reator tubular. Biodiesel foi obtido com rendimento satisfatório de 97% em massa a partir de 350 °C, com 45 minutos de reação. Embora tenha sido obtida conversão mais rápida a 380 °C, em tempos longos de reação o rendimento diminuiu, provavelmente devido à degradação do FAME, já

que esta reação ocorre a temperaturas tão altas quanto a rota de transesterificação supercrítica.

Os autores também concluíram que a inesterificação é mais lenta que a reação supercrítica com metanol, o que configura outra desvantagem para esta rota. Considerando a estequiometria das reações, o rendimento máximo teórico do processo seria em torno de 125% em massa ao somar a produção da triacetina ao biodiesel, se considerar que o limite de 100% é obtido com apenas FAME considerado biodiesel (levando em conta a massa molar da trioleína como o do triglicerídeo e do metil oleato como FAME). Os autores, obtiveram um rendimento máximo de 105% em massa para tal cenário, como mostra a Figura 2.2 (SAKA e ISAYAMA, 2009).

Figura 2.4. Rendimentos para FAME e biodiesel (FAME + triacetina) através da interesterificação do óleo de colza e metil acetato, a diferentes temperaturas.



Fonte: SAKA e ISAYAMA, 2009.

Goembira *et al.* (2012) obtiveram resultados muito similares ao realizar a reação com óleo de colza a 350 °C, 17.8 MPa e razão molar igual a 42:1 (óleo:éster) para diferentes ésteres carboxilatos. Para reação com metil acetato, atingiram rendimento de 89,7% em massa, o maior entre todos os ésteres carboxilatos, e confirmaram a reatividade menor quando comparado com o metanol e com o dimetil carbonato (GOEMBIRA, MATSUMURA, e SAKA, 2012).

A influência de fatores da reação como tempo, razão molar entre óleo e reagente, temperatura e pressão foi estudada por Goembira e Saka (2013). Ao variar o tempo de reação a 350 °C, observaram que o rendimento máximo ocorre aos 45 minutos de reação, pois reações mais longas levam à degradação do produto.

O mesmo comportamento foi observado pelos autores ao variar a temperatura, verificando que o valor ótimo para o parâmetro é 350 °C, acima do qual o rendimento diminui pelo mesmo motivo. Quanto à pressão aplicada, pouco rendimento foi obtido até 15 MPa, mas ao elevar para 20 MPa o rendimento aumentou consideravelmente. Acima de 20 MPa, não houve variações significativas, logo os autores sugeriram este valor para o processo. De forma similar, elevar a razão molar entre o metil acetato e o óleo aumenta o rendimento do processo, pois o excesso de reagente favorece as reações diretas que ocorrem. Contudo, este efeito só é observado até a razão de 42:1, a partir da qual a razão molar deixa de ter influência (GOEMBIRA e SAKA, 2013).

Farobie e Matsumura (2017a) estudaram a rota reagindo óleo de canola com metil acetato, com razão molar igual a 40:1 (óleo:reagente) e pressão de 20 MPa, variando o tempo de reação até 30 minutos e a temperatura em um reator contínuo. Como trabalhos anteriores, baixo rendimento foi obtido a temperaturas menores que 350 °C. O rendimento a 350 °C no entanto, foi baixo com 30 minutos, atingindo 83% em base molar. O maior rendimento foi obtido a 380 °C, atingindo 97% em base molar com 20 minutos de reação.

A diminuição do rendimento devido à degradação dos produtos não foi observada, mas o tempo de reação foi curto quando comparado aos dos outros trabalhos. A 400 °C, o máximo de rendimento foi obtido com apenas 10 minutos – 94% em base molar, e não aumentou até o tempo máximo. O rendimento obtido ao elevar a temperatura evidencia a degradação térmica dos FAME. Além disso, o estudo concordou com a menor reatividade do metil acetato em relação ao metanol (FAROBIE e MATSUMURA, 2017a).

A produção de biodiesel utilizando metil acetato também foi realizada com óleo de girassol, soja, pinhão-manso e óleo de soja usado (com alto teor de ácidos graxos livres) por Campanelli *et al.* (2010). Variando os mesmos parâmetros que os outros trabalhos já citados, os resultados foram concordantes: os quatro óleos tiveram maior rendimento (próximo de 100% em massa, considerando apenas FAME) a 345 °C e 20 MPa, com razão molar igual a 42:1 e tempo de reação de 50 minutos.

O rendimento variou pouco entre os óleos, indicando que a composição de ácidos graxos pouco influenciou na reação (os óleos usados e o de colza têm mais de 80% de suas composições formadas pelos ésteres dos ácidos oleico e linoleico). A presença de ácidos graxos livres não só não afetou o processo como aparentemente

acelerou a reação, pois, além do efeito catalítico dos próprios ácidos graxos, o ácido acético, produto da esterificação, também atua como catalisador ácido. Este efeito dos ácidos graxos livres e da água foi confirmado por Niza *et al.* (2013b). O processo se mostrou tolerante aos dois componentes, mas é importante ressaltar que a presença da água leva à hidrólise dos triglicerídeos, gerando glicerol como subproduto. Este glicerol, no entanto, reage com o ácido acético resultante da esterificação, formando triacetina e água (CAMPANELLI *et al.*, 2010; NIZA *et al.*, 2013b).

O efeito do ácido acético como aditivo foi explorado por Goembira e Saka (2014), ao comparar o resultado da reação com e sem o ácido. Na sua presença, reações paralelas mais rápidas que a interesterificação ocorrem – hidrólise do triglicerídeo em ácidos graxos livres e triacetina e esterificação dos ácidos graxos pelo metil acetato –, permitindo realizar o processo em condições mais brandas, como 300 °C, para evitar a decomposição térmica, como 300 °C (GOEMBIRA e SAKA, 2014).

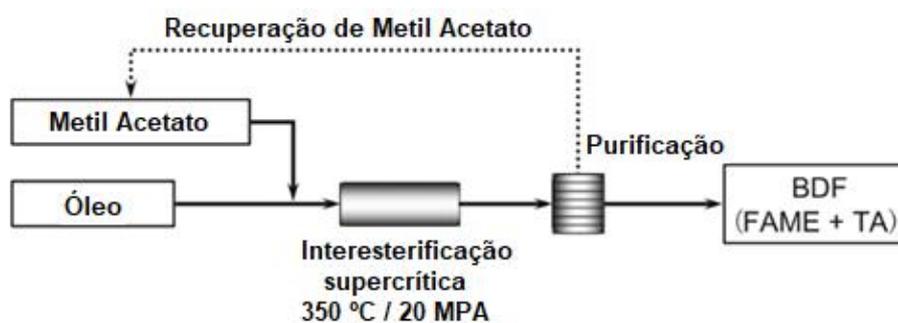
Tan *et al.* (2011) realizaram a reação para o óleo de palma e obtiveram como condições ótimas 400 °C e 22 MPa, razão molar igual a 30:1 e 60 minutos de reação. Nessas condições, foi possível obter um rendimento de 99% em massa. Novamente, foi testada influência da presença de água e ácido graxos livres e, para ambos, o rendimento aumentou (TAN *et al.*, 2011).

A utilização de um reator de leito fixo para esta rota foi investigada por Doná *et al.* (2013). Os experimentos foram realizados para óleos de soja e de macaúba, variando a temperatura entre 300 e 400 °C, a razão mássica entre éster e óleo entre 2:1 e 5:1, e o tempo de reação até 45 minutos, mantendo a pressão a 20 MPa. Nestas condições, foram analisados o rendimento e a decomposição do biodiesel. Os resultados foram similares aos outros observados: o maior rendimento se deu a 350 °C e 45 minutos de reação, mas a degradação dos produtos foi significativa em todos os cenários. O óleo de macaúba apresentou resultados mais satisfatórios que o de soja, por possuir mais ácidos graxos livres – o que, no processo convencional com catálise alcalina, é um problema, aqui é uma vantagem (DONA *et al.*, 2013).

De acordo com o histórico de trabalhos sobre esta rota, a necessidade de temperaturas mais altas e/ou tempos mais longos, quando comparada a outras rotas alternativas e à transesterificação supercrítica, é uma grande desvantagem, principalmente devido ao efeito da degradação térmica, tanto dos FAME quanto da triacetina. A literatura parece concordar que a temperatura mais indicada para esta

reação está em torno de 350 °C, para maximizar a conversão sem que este fator se torne crítico. Por outro lado, por se dar em apenas uma etapa, a separação é bastante simples, sendo necessária apenas a remoção do excesso de metil acetato e do óleo não reagido, já que a triacetina pode ser incorporada ao biodiesel. Dessa forma, Saka e Isayama (2009) propõem apenas uma etapa de separação para este processo, indicada na Figura 2.5 (SAKA e ISAYAMA, 2009).

Figura 2.5. Diagrama simplificado para o processo de interesterificação com metil acetato.



Fonte: SAKA *et al.* (2009)

2.2 – Rota 2: Hidrólise com ácido acético e esterificação com metanol

A Rota 2 consiste de duas etapas: na primeira, triglicerídeos, ao reagir com ácido acético, são convertidos em ácidos graxos, que são esterificados por metanol em FAME. A principal justificativa desta rota é a adoção de temperaturas de reação de até 300 °C, evitando a degradação térmica dos ésteres.

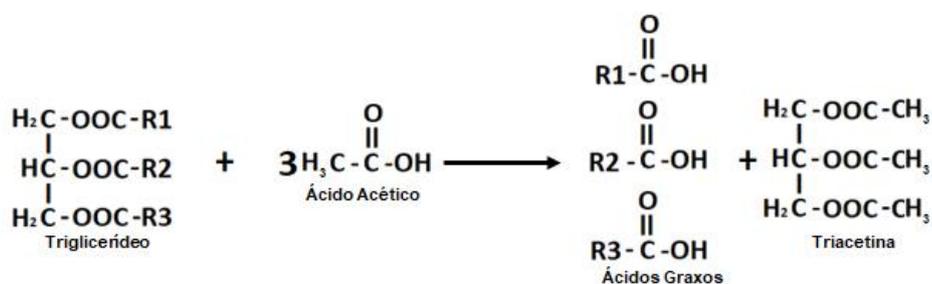
2.2.1 – Primeira etapa: reação com ácido acético

Nesta etapa, o óleo é hidrolisado pelo ácido acético, reação na qual um mol de triglicerídeo reage com três mols do ácido, formando um de triacetina e três mols de ácido graxo, como mostra a Figura 2.6. A reação também ocorre em três etapas reversíveis: primeiramente, uma molécula de ácido acético reage com uma molécula de triglicerídeo, formando uma molécula de ácido graxo e uma molécula de monoacetil diglicerídeo, que reage com outra molécula de ácido acético para formar a segunda molécula de ácido graxo e diacetil monoglicerídeo; esta reage com a última molécula

de ácido acético, para formar novamente ácido graxo e, finalmente, triacetina (SAKA, *et al.*, 2010).

O ácido acético é um importante *commodity* da indústria química, utilizado principalmente para produção do monômetro acetato de vinila, para produção de acetato de polivinila (PVA). Atualmente, sua rota de produção mais comum é a carbonilação do metanol com CO, portanto, se trata de um reagente de obtenção viável (YONEDA *et al.*, 2001). Possui temperatura crítica igual a 317 °C e pressão crítica de 5.8 MPa. Como seu ponto de ebulição é 118 °C, sua separação por destilação para recirculação é facilitada. (SAKA *et al.*, 2010).

Figura 2.6. Reação de hidrólise entre triglicerídeo e ácido acético.



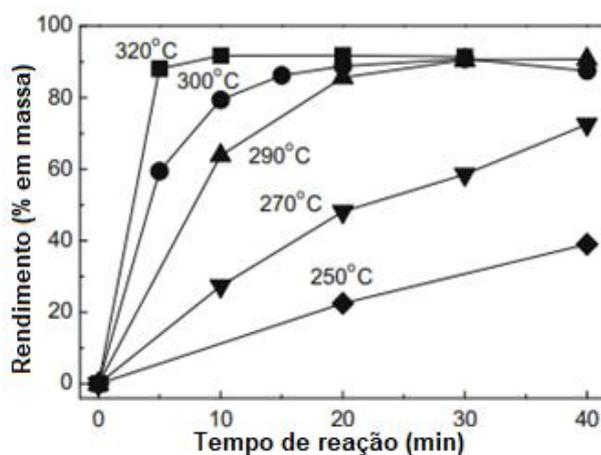
Fonte: Adaptado de SAKA *et al.*, 2010

Saka *et al.* (2010) analisaram o rendimento desta etapa a 20 MPa com uma razão molar entre óleo de colza e ácido acético igual a 1:52, variando a temperatura entre 250 °C e 320 °C. Abaixo de 290 °C, o rendimento obtido não foi superior a 80%, mesmo após longos tempos de reação, indicando que, nestas condições, os reagentes são pouco miscíveis. Contudo, a partir de 290 °C, obteve-se em torno de 90% de rendimento de ácidos graxos com 30 minutos de reação, como mostra a Figura 2.7. Assim, considerando a temperatura crítica do reagente, os autores propuseram que esta etapa fosse executada a 300 °C por 30 minutos, para obtenção de um rendimento de 91% em massa em relação aos ácidos graxos após a separação. Após a retirada do excesso de ácido acético, os produtos foram separados por lavagem aquosa, na qual os ácidos graxos foram recuperados na fase orgânica e a triacetina na fase aquosa.

Desta forma, é possível conduzir o processo em condições subcríticas, mais brandas que a transesterificação supercrítica por metanol e a interesterificação com metil acetato, que ocorrem a 350 °C, evitando a degradação térmica dos ésteres e

maior gasto energético. O ácido acético apresenta maior reatividade em relação ao metanol, devido a possivelmente agir, também, como catalisador ácido. Além disso, ao ser consumido, gera ácidos graxos, que também podem apresentar certo efeito catalítico. A desvantagem em relação à transesterificação é o excesso de reagente utilizado, muito maior que para o processo em que se utiliza metanol (KUSDIANA e SAKA, 2001; SAKA *et al.*, 2010).

Figura 2.7. Rendimento de FFA em massa na hidrólise com ácido acético em diferentes temperaturas, 20 MPa e razão molar de 52:1.

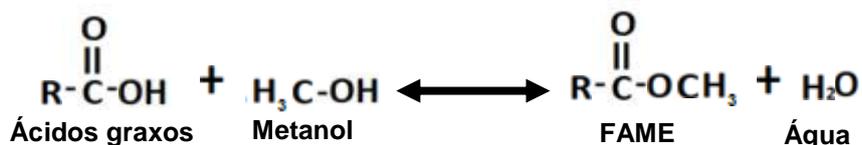


Fonte: SAKA *et al.*, 2010.

2.2.2 – Segunda etapa: esterificação supercrítica com metanol

A segunda reação desta rota acontece em apenas uma etapa reversível, em que uma molécula de ácido graxo reage com uma molécula de metanol, formando uma molécula de FAME e uma de água, como mostrado na Figura 2.8.

Figura 2.8. Reação de esterificação entre ácidos graxos e metanol.



Fonte: Adaptado de SAKA *et al.*, 2010.

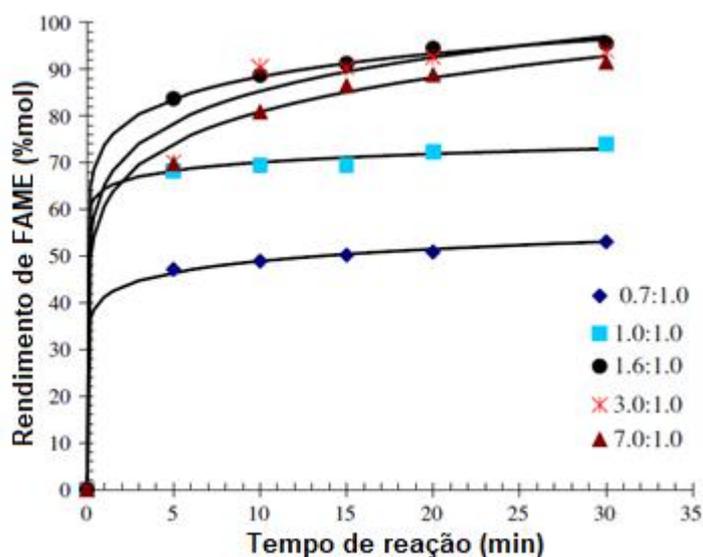
Saka *et al.* (2010) conduziram esta reação após a realização da primeira etapa, variando a temperatura (270 e 300 °C) e a pressão (17 e 20 MPa), com uma razão molar entre metanol e ácido graxo igual a 14:1, e obtiveram um rendimento de 95% em massa em relação ao óleo usado na primeira etapa, com apenas 2 minutos de reação a 300 °C e 15 minutos de reação a 270 °C. Nesta etapa, é possível que diglicerídeos, monoglicerídeos e triglicerídeos não convertidos na primeira reação reajam com o metanol, gerando também glicerol. A purificação dos FAME se deu com a evaporação do excesso de metanol. Como a temperatura crítica do metanol é de 239 °C, a segunda parte do processo é realizada com o álcool em estado supercrítico (SAKA *et al.*, 2010).

A mesma reação de esterificação foi realizada por Kusdiana e Saka (2004b) no processo em duas etapas mencionado no capítulo anterior. Ao comparar os rendimentos da esterificação de FFA e da transesterificação dos triglicerídeos, ambas com metanol supercrítico a 270, 300 e 350 °C, ficou claro que a esterificação ocorre mais rapidamente que a transesterificação, possibilitando condições mais brandas de processo. Os autores também analisaram a influência da razão molar entre metanol e ácido oleico, chegando à conclusão de que uma razão igual a 3 é suficiente para se obter alto rendimento. Considerando que os processos supercríticos utilizam grande excesso de reagente para evitar reações reversas, este parâmetro é importante para reduzir gastos com equipamento e energia. (KUSDIANA e SAKA, 2004b).

Diferentes parâmetros da reação de esterificação em estado supercrítico e suas influências no rendimento foram estudados por Alenezi *et al.* (2010). Foi utilizada como matéria prima uma mistura de ácidos graxos, mas de maior parte (88%) ácido oleico, componente principal do óleo de colza, e todas as reações ocorreram a 10 MPa. O efeito da razão molar parece concordar com o trabalho de Kusdiana e Saka (2004b) – embora seja necessário o excesso de metanol para deslocar o equilíbrio no sentido da reação direta, há uma razão ótima. As reações com razão molar entre o metanol e os ácidos graxos iguais a 1.6:1 e igual a 3:1 obtiveram o mesmo rendimento de 97% molar após 30 minutos de reação a 270 °C, mas com razão igual a 7:1 o rendimento foi um pouco menor, chegando a 91% após os mesmos 30 minutos, na mesma temperatura. Conclui-se, então, que a catálise dos ácidos graxos tem influência importante na reação, pois até certo ponto sua contribuição na conversão se sobrepõe ao excesso do reagente. Os resultados analisando a variação de

temperatura também se mostraram coerentes com outros trabalhos, já que, a 320 °C e razão molar igual a 7:1 (metanol:óleo), obteve-se o elevado rendimento de 97% molar com apenas 5 minutos de reação. Para atingir o mesmo rendimento, com a mesma razão molar a 290 °C, foram necessários 30 minutos (ALENEZI *et al.* , 2010). Os resultados obtidos pelos autores a 270 °C estão expostos na Figura 2.9.

Figura 2.9. Rendimentos molares da esterificação de ácidos graxos com metanol a 270 °C e 10 MPa com diferentes razões molares.



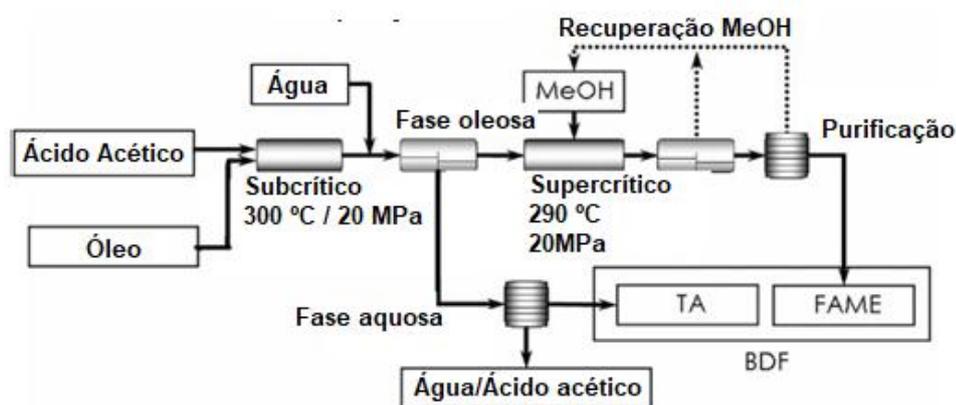
Fonte: ALENEZI *et al.* (2010).

Da mesma forma que para a rota com metil acetato, o rendimento máximo teórico do processo seria em torno de 125% em massa, sendo reportado por Saka *et al.* (2010) um rendimento de 117% em massa ao misturar os dois produtos, nas condições comentadas anteriormente. Esta abordagem para o processo é interessante, pois, além de evitar a saturação do mercado de triacetina – fenômeno já observado para o glicerol -, é possível aumentar a produção líquida do produto de maior interesse, o biodiesel (SAKA *et al.*, 2010; TIN *et al.*, 2014).

Saka *et al.* (2010) sugeriram um diagrama de processo para esta rota, exposto na Figura 2.10. Após a mistura do óleo com ácido acético e hidrólise subcrítica, os produtos desta reação são separados por lavagem aquosa, da qual triacetina e ácido acético são recuperados na fase aquosa e os ácidos graxos são levados ao segundo reator com metanol em condições supercríticas para esterificação. Um separador de fases é usado para recuperar parte do excesso de metanol, seguido de um purificador

não especificado que irá separar o restante do metanol e a água dos FAME. A fase aquosa da primeira etapa também é submetida a uma purificação não especificada para obtenção da triacetina, que será misturada com os FAME e, assim, compor o biodiesel no produto final. Realizar a separação intermediária entre as duas etapas pode ser vantajoso para diminuir o tamanho dos equipamentos na segunda etapa. Contudo, isto impõe ao processo aquecimentos e resfriamentos sucessivos, aumentando o gasto energético, o que pode configurar uma das maiores desvantagens desta rota (SAKA et al., 2010).

Figura 2.10. Diagrama do processo de obtenção de biodiesel por hidrólise com ácido acético e esterificação com metanol.



Fonte: (SAKA et al., 2010)

2.3 – Rota 3: Reação com dimetil carbonato (DMC)

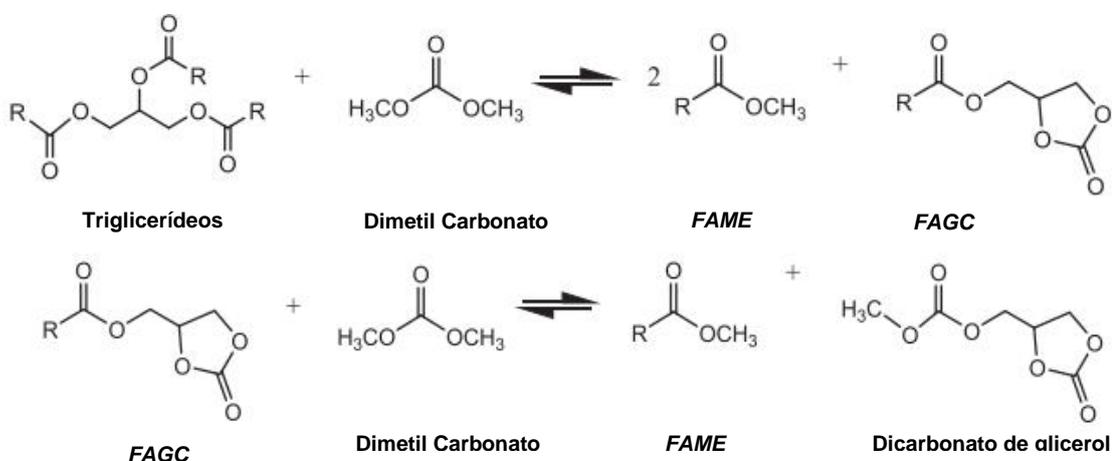
A terceira rota é a obtenção de FAME a partir de uma reação entre os triglicerídeos e o dimetil carbonato. Diferente de todas as outras vias descritas, esta reação acontece em duas etapas reversíveis: na primeira, uma molécula de DMC reage com uma molécula de triglicerídeo, liberando duas moléculas de FAME e um intermediário, o carbonato de glicerol de ácido graxo (FAGC – *fatty acid glycerol carbonate*, em inglês). Na segunda etapa, a molécula de FAGC reage com a segunda molécula de DMC para formar uma molécula de FAME e o subproduto da rota, o dicarbonato de glicerol (FAROBIE e MATSUMURA, 2017b). A reação e sua estequiometria são mostradas na Figura 2.11.

O DMC é um reagente atrativo por poder ser considerado uma alternativa verde na indústria de síntese orgânica e ter diversas aplicações como agente de metilação

e de carbonilação. É uma substância não tóxica e biodegradável, além de possuir rotas de obtenção ambientalmente interessantes. A rota industrial mais utilizada atualmente é a carbonilação oxidativa do metanol com monóxido de carbono e oxigênio, catalisada por cloreto de cobre (I). Como metanol e monóxido de carbono podem ser obtidos a partir do gás de síntese de biomassa, a obtenção de biodiesel utilizando DMC desta rota utilizaria apenas reagentes de origem renovável. (DELLEDONNE, RIVETTI, e ROMANO, 2001; FABBRI *et al.*, 2007; TUNDO e SELVA, 2002)

Embora ainda não tenham aplicação industrial, rotas ainda mais ambientalmente sustentáveis, como a carbonilação do metanol direto com CO₂ ou conversão direta de CO₂ em DMC vêm sendo estudadas (FERREIRA *et al.*, 2013). Além disso, o DMC não se decompõe a temperaturas menores que 390 °C, logo utilizá-lo como reagente em processos supercríticos é viável – seu ponto crítico é 274,9 °C e 4,63 MPa (ILHAM e SAKA, 2009; CROSS *et al.*, 1976).

Figura 2.11. Reação com dimetil carbonato em duas etapas.



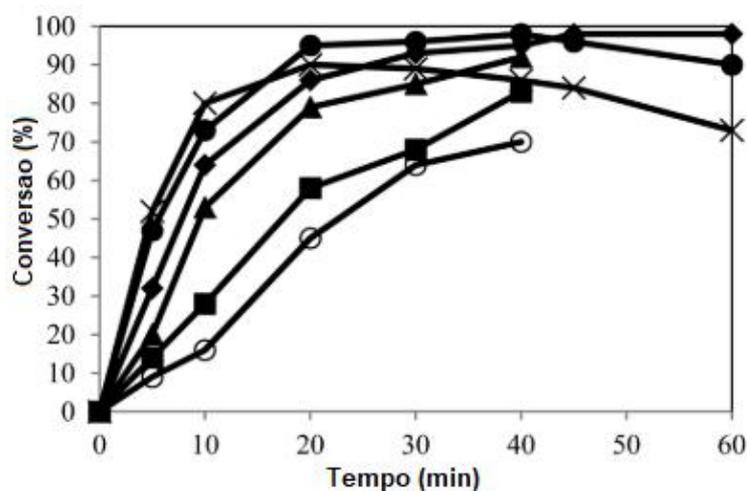
Adaptado de Farobie e Matsumura, 2017b.

A produção de biodiesel por esta rota via processo supercrítico foi estudada por Rathore *et al.* (2014), utilizando óleos crus de pinhão manso e *Pongamia pinnata* como matéria-prima e DMC e dietil carbonato como reagentes, em um reator batelada, otimizando parâmetros como razão molar, temperatura e tempo de reação. Para todos os experimentos, realizados a 15 MPa, a maior conversão obtida foi para o sistema com óleo de pongamia e DMC, o que mostra que o dimetil carbonato é mais reativo

que o dietil carbonato. Como nas outras rotas, o aumento da razão molar resulta no aumento da conversão, pois favorece a reação direta, mas até certo ponto.

Para a reação com DMC, só houve aumento significativo da conversão até razão molar igual a 40:1 (DMC:óleo). Em relação a temperatura e tempo de reação, os parâmetros ótimos foram 325 °C e 45 minutos, nos quais se obteve conversão de 99%. Temperaturas mais altas resultaram em conversões menores e diminuição da conversão com o aumento do tempo, o que indica degradação térmica dos produtos. Ao analisar a estabilidade térmica do biodiesel obtido, verificou-se que perdas consideráveis ocorrem a partir de 350 °C. Os resultados descritos podem ser visualizados na Figura 2.12 (RATHORE *et al.*, 2014).

Figura 2.12. Conversão de óleo cru de pongamia em biodiesel por reação com dimetil carbonato em diferentes temperaturas: (○) 250, (■) 275, (▲) 300, (◆) 325, (●) 350, and (×) 375 °C.



Fonte: RATHORE *et al.*, 2014.

Ilham e Saka (2009) foram os primeiros a realizar esta reação no estado supercrítico. Os autores, no entanto, reportaram a obtenção de glicerol carbonato e ácido citramálico como subprodutos, ao invés do dicarbonato de glicerol, em uma reação de três etapas – na primeira formando diglicerídeo e FAME, na segunda, monoglicerídeo e FAME e, finalmente, os subprodutos finais e FAME, consumindo um total de três moléculas de DMC para cada molécula de triglicerídeo. Utilizando óleo de colza, foi possível obter biodiesel com rendimento de 94% em massa com um reator batelada após 12 minutos, a 350 °C e 20 MPa (ILHAM e SAKA, 2009). Outra interpretação para a obtenção destes subprodutos é que, a pressões mais altas, o dicarbonato de glicerol é decomposto em glicerol carbonato e ácido citramálico na

presença de DMC, o que explicaria também a diferença na estequiometria dos reagentes entre este trabalho e os demais. No presente trabalho, decidiu-se por considerar a reação explicitada anteriormente por ser mencionada por um número maior de autores.

Em outro trabalho, Ilham e Saka (2012) analisaram os parâmetros para o processo que resultaram no maior rendimento. Os autores constataram que a 300 °C e 20 MPa se obtinha o melhor resultado – 96% em massa. Temperaturas mais altas ou tempos mais longos levaram à decomposição térmica, e pressões maiores não aumentaram o rendimento (embora evitassem a decomposição). Similar ao trabalho de Rathore *et al.*, a razão molar ótima encontrada foi 42:1 (DMC:óleo), acima da qual não se observa aumento da conversão. O trabalho também verificou que o dimetil carbonato, a pressões tão altas quanto 20 MPa, é estável mesmo sob altas temperaturas (380 °C) (ILHAM e SAKA, 2012).

Ilham e Saka (2010) realizaram também o processo em duas etapas: primeiro, hidrolisando triglicerídeos com água subcrítica, gerando ácidos graxos e glicerol; posteriormente, reagiram os ácidos graxos com DMC, obtendo os FAME e glioxal. Na hidrólise, rendimentos maiores que 90% foram obtidos a 270 °C e 27 MPa após 25 minutos de reação. Na esterificação, 97% de rendimento em massa foi obtido após 15 minutos, a 300 °C e 9 MPa.

A via em duas etapas, assim como para as rotas com metanol e ácido acético, tem a vantagem de se poder aplicar condições mais brandas de processo, a fim de evitar a degradação dos produtos. Contudo, esta via gera glicerol como subproduto, embora este possa ser convertido a glicerol carbonato, um composto de maior valor agregado, ao reagir com DMC (CHEOL KIM *et al.*, 2007; ILHAM e SAKA, 2010).

A rota também foi estudada quanto à aplicação de catalisadores e condições muito mais brandas. Fabbri *et al.* (2007) foram os primeiros a realizar a reação com DMC, na qual utilizaram metóxido de sódio como catalisador. Os autores descreveram a reação como apenas a primeira etapa da reação supercrítica, indicando como subproduto final a mistura de FACK, os quais poderiam ser incorporados ao biodiesel sem comprometer sua qualidade (assim como a triacetina). A presença de dicarbonato de glicerol e glicerol carbonato foi detectada, no entanto, indicando que alguma parte dos FACK foi convertida – a razão molar entre os produtos FAME e FACK foi de 3.7:1,

enquanto a estequiometria exige que seja 2:1 (FAME:FAGC). Após 5 horas de reação a 90 °C, foi possível obter 99,5% de conversão (FABBRI *et al.*, 2007).

Rathore *et al.* (2015) realizou a conversão de óleo em FAME ao reagir com DMC utilizando KOH como catalisador básico. Por ser miscível no óleo, o DMC se apresenta como um reagente mais ativo que o metanol, gerando 96% de conversão com 8 horas de reação a 80 °C. Os autores também indicam que a separação do catalisador é mais fácil que na transesterificação convencional, devido a diferenças na polaridade que tornam o KOH insolúvel no DMC (KOH é solúvel em metanol por ser uma molécula polar), embora tenha sido usada, para tal operação, resina de troca iônica, o que torna o processo mais caro do que com uma simples lavagem aquosa (RATHORE *et al.*, 2015).

Zhang *et al.* (2010a) também utilizaram o KOH como catalisador, obtendo rendimentos similares para as mesmas condições de temperatura, razão molar e tempo de reação. Os autores ainda indicaram o caminho reacional como em duas etapas, primeiro com a formação de FAGC, e em seguida com a formação de dicarbonato de glicerol, que sofre hidrólise no meio básico para formar glicerol carbonato, metanol e CO₂ (ZHANG *et al.*, 2010a).

Kwon *et al.* (2014) analisaram o processo sob pressão ambiente e sem catalisador, usando um reator de leito fixo com alumina ativa, com a proposta de que o material poroso proporcionasse sítios de adsorção onde a reação pudesse ocorrer, e assim tornar possível a produção de biodiesel com um sistema heterogêneo onde o óleo está líquido, mas o reagente está no estado gasoso, sem precisar atingir sua pressão crítica. A temperatura necessária para atingir conversões altas foi maior que para o processo supercrítico - 350 °C -, expondo o produto a degradações térmicas, mas, como o tempo de residência no reator foi muito curto – de apenas 2 minutos – não foi observado tal fenômeno (KWON, YI, e JEON, 2014).

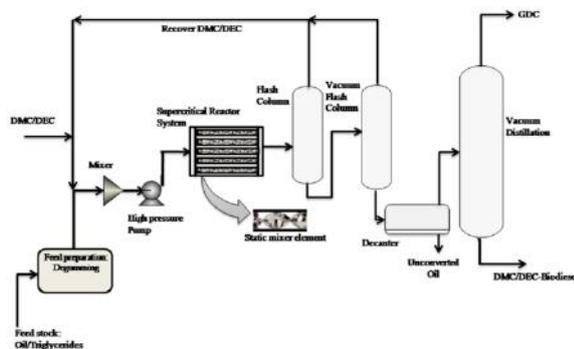
Kurle *et al.* (2013) utilizaram o triazabicyclodeceno (TBD) como catalisador para o processo com óleo de canola e DMC em escala laboratorial e em simulação em Aspen Plus[®]. O catalisador tolera a presença de ácidos graxos livres e sua separação é feita por filtração, o que facilita o *downstream* do processo pois não há formação de saponificados. As condições de processo não foram detalhadamente estudadas, de forma que a reação se deu com excesso de DMC a 60 °C por 6 horas, com conversão completa.

Os autores consideraram FAGC como subproduto e glicerol carbonato e dicarbonato de glicerol como subprodutos paralelos. O excesso de DMC foi removido em um vaso de flash a vácuo, e reciclado. O TBD, solúvel apenas em DMC, foi então removido por filtração. Glicerol carbonato e dicarbonato de glicerol foram separados do biodiesel, aqui uma mistura de FAME e FAGC, em uma coluna de destilação a vácuo de 26 estágios. Ao fim, obteve-se 1,102 toneladas de biodiesel por tonelada de óleo de canola utilizado, com um consumo total de energia de 0,202 kWh por kg de biodiesel produzido (KURLE *et al.*, 2013).

A reação com DMC acaba por não ser clara quanto aos subprodutos formados devido às diversas reações envolvidas. Enquanto alguns autores reportaram como subproduto o dicarbonato de glicerol, outros, especificamente os que trabalharam em temperaturas não supercríticas, relataram apenas a primeira reação, obtendo majoritariamente o intermediário FAGC e dicarbonato de glicerol em menores quantidades. Nesses casos, os FAGC foram incorporados ao biodiesel como aditivo, enquanto o outro subproduto foi separado. Ainda, há a hidrólise do dicarbonato de glicerol em glicerol carbonato, metanol e CO₂, que, para ser evitada, deve-se garantir a ausência de água.

Rathore *et al.* (2014) sugeriram apenas FAME e dicarbonato de glicerol como produtos da reação, depois da qual o excesso de DMC é removido por colunas de *flash* e o excesso de óleo, por um decantador. Os autores propõem que a mistura de FAME e dicarbonato de glicerol seja utilizada como biodiesel, sem apresentar prejuízo das suas propriedades, assim como com a triacetina. Após a reação para obtenção de FAME e a remoção do excesso de dimetil carbonato, o produto restante – FAME e DCG – foi analisado, mostrando que suas propriedades estavam dentro dos parâmetros estabelecidos pelos padrões americano e europeu. Contudo, por ser intermediário do glicerol carbonato, composto de alto valor de mercado, o dicarbonato de glicerol e o FAME podem também ser separados em uma coluna de destilação, a depender da estratégia e viabilidade econômica do processo. O fluxograma completo para o processo descrito está explicitado na Figura 2.13 (RATHORE *et al.*, 2014).

Figura 2.13. Processo utilizando DMC como reagente, produzindo FAME e dicarbonato de glicerol (GDC) como produtos.



Retirado de RATHORE *et al.* (2014)

2.4 – Outras rotas

Além das rotas já descritas, que são o foco da análise do presente trabalho, outros reagentes já foram avaliados para produção de biodiesel – alguns deles já mencionados, como ésteres carboxilatos, estudados por Goembira *et al.* (2012), e o dietil carbonato, estudado por Rathore *et al.* (2014).

Farobie *et al.* (2017b) realizaram um estudo sobre o estado da arte para processos supercríticos de produção de biodiesel. Para as rotas com dimetil carbonato e metil acetato, o presente trabalho revisou todos, mas não apenas, os trabalhos mencionados pelos autores. Além destas duas rotas, a reação com éter metil terc-butílico foi mencionada. A revisão da rota com ácido acético não foi realizada, e apenas o trabalho de Saka *et al.* (2010) foi encontrado para esta rota. (FAROBIE e MATSUMURA, 2017b).

Farobie *et al.* (2014) analisaram a produção de biodiesel utilizando éter metil terc-butílico (MTBE), que, em três etapas, produz FAME e terc-butil éter de glicerol, reação na qual diglicerídeos e monoglicerídeos são os intermediários. As condições de processo com melhor rendimento foram 400 °C, 10 MPa, por 12 minutos, atingindo rendimento de 95% em massa. A 350 °C, o rendimento máximo foi de 44%, indicando que esta rota necessitaria de temperaturas ainda mais altas. De fato, já aos 15 minutos de reação a 400 °C, foi possível observar a degradação dos produtos, diminuindo o rendimento para em torno de 90%. Esta é a grande desvantagem desta rota frente às outras alternativas citadas, visto que seu subproduto também pode ser incorporado ao biodiesel, pois aprimora o número de cetano e diminui as emissões de material particulado e de CO (FAROBIE e MATSUMURA, 2017b; FAROBIE, YANAGIDA, e

MATSUMURA, 2014). A produção de biodiesel utilizando este reagente, portanto, não parece ser tão atrativa quanto aquelas com os outros três reagentes descritos – metil acetato, ácido acético e metil acetato –, pois o rendimento do processo seria muito sensível ao tempo de reação e à temperatura.

CAPÍTULO 3 – PREPARAÇÃO DO AMBIENTE DE SIMULAÇÃO

Após a apreciação do estado da arte no capítulo anterior, neste capítulo será descrita a metodologia de simulação dos processos no simulador comercial Aspen Hysys®. Primeiro, foram definidos os componentes dos processos e sua inserção no programa. Em seguida, foram determinados os modelos termodinâmicos mais adequados para representar os sistemas envolvidos. Depois, foram definidas a capacidade produtiva das plantas e as correntes de entrada. Por fim, as reações foram modeladas de acordo com os modelos cinéticos descritos na literatura.

3.1 – Definição dos componentes envolvidos

A seguir está descrita a metodologia escolhida para representar as matérias-primas, produtos, intermediários, subprodutos e demais componentes envolvidos. Quando os componentes não foram encontrados na base de dados do simulador, eles foram definidos como pseudo-componentes.

3.1.1 – Representação do óleo, ácidos graxos, biodiesel, dimetil carbonato e dicarbonato de glicerol

Sendo o óleo vegetal, o biodiesel e os ácidos graxos misturas de diferentes moléculas, suas propriedades foram estimadas e inseridas no simulador como três pseudo-componentes. Já o reagente e subproduto da terceira rota, o dimetil carbonato e o dicarbonato de glicerol, respectivamente, não se encontravam na base de dados do simulador, e tiveram também que ser inseridos como pseudo-componentes, através da estimativa de suas propriedades.

As propriedades de moléculas individuais foram calculadas através do método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani, como realizado em trabalhos anteriores (YOUNG, PESSOA, e QUEIROZ, 2015b). O método consiste na estimativa do ponto de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico e fator acêntrico (w) da substância, conforme duas ordens de contribuição. Contudo, neste trabalho, visto que os grupos de segunda ordem não necessariamente levam a melhores resultados, foi utilizada apenas a contribuição de primeira ordem, por

simplificação. As relações considerando apenas contribuições de primeira ordem estão descritas nas Equações 3.1 a 3.5 (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2004).

$$T_c (K) = 181,128 \ln \left[\sum_K N_K(tc_{1K}) \right] \quad (3.1)$$

$$P_c (\text{bar}) = \left[\sum_K N_K(pc_{1K}) + 0,10022 \right]^{-2} + 1,375 \quad (3.2)$$

$$T_b (K) = 204,359 \ln \left[\sum_K N_K(tb_{1K}) \right] \quad (3.3)$$

$$V_c (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = -0,00435 + \left[\sum_K N_K(vc_{1K}) \right] \quad (3.4)$$

$$w = 0,4085 \left\{ \ln \left[\sum_K N_K(w_{1K}) + 1,1507 \right] \right\}^{(0,50505)^{-1}} \quad (3.5)$$

em que: T_c , P_c , T_b , V_c e w são a temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico e fator acêntrico, respectivamente;

tc_{1K} é a contribuição de primeira ordem do grupo K para T_c ;

pc_{1K} é a contribuição de primeira ordem do grupo K para P_c ;

tb_{1K} é a contribuição de primeira ordem do grupo K para T_b ;

vc_{1K} é a contribuição de primeira ordem do grupo K para V_c ;

w_{1K} é a contribuição de primeira ordem do grupo K para w ;

N_K é o número de repetições do grupo K na molécula;

Para o cálculo das propriedades de misturas, como óleo, biodiesel e ácidos graxos, foi utilizada a regra de mistura de Lee-Kesler, da mesma forma que utilizada por Young *et al.*, (2015b).

Na Tabela 3.1, constam os grupos de primeira ordem de Constantinou-Gani e suas contribuições:

Tabela 3.1. Grupos de primeira ordem de Constantinou-Gani e suas contribuições

Grupo	tc _{1K}	pc _{1K}	tb _{1K}	vc _{1K}	w _{1K}
-CH ₃	1,6781	0,0199	0,8894	0,075	0,296
-CH=CH-	7,3691	0,0179	1,8433	0,0954	0,252
-CH ₂ -	3,492	0,0106	0,9225	0,0558	0,147
-COO-	12,1084	0,0113	3,6446	0,0859	
>CH-	4,033	0,0013	0,6033	0,0315	-0,071
-COOH	23,7593	0,0115	5,8337	0,1019	0,570
H ₃ C-O-	6,4737	0,0204	2,2536	0,0875	0,442
HO-	9,7292	0,0051	3,2152	0,039	0,737
>C<	4,8823	-0,0104	0,2878	-0,0003	-0,351

Para o óleo, foi considerado que as moléculas de triglicerídeos eram compostas por três cadeias de ácido graxos idênticas, cada uma gerando a respectiva molécula de ácido graxo, no caso da hidrólise com ácido acético, ou FAME, no caso da reação com metil acetato ou dimetil carbonato. Por exemplo, a trioleína dá origem ao ácido oleico, quando hidrolisada, e ao metil oleato, nas reações das rotas 1 e 3. Desta forma, os componentes ácido graxo e biodiesel mantêm a mesma proporção de cadeias graxas que o óleo. Além disso, foi considerada a presença de ácidos graxos livres no óleo, para estimar as propriedades de um óleo cru.

O óleo foi modelado com a proporção de ácidos graxos como o de canola/colza, por ter sido utilizado em grande parte dos trabalhos revisados no Capítulo 2. Além disso, mais de 80% de sua composição é do ácido oleico ou linoleico, como os outros óleos utilizados – de soja, girassol e *Pongamia pinnata*. Ainda, de acordo com Campanelli *et al.* (2010), a origem do óleo pouco influencia na cinética das reações, de forma que, em termos de rendimento de processo, a escolha do óleo não é decisiva, e qualquer dos óleos mencionados acima deve gerar resultados semelhantes. A Tabela 3.2 apresenta composição dos óleos de colza, soja, girassol e pongamia em massa (CAMPANELLI, BANCHERO, e MANNA, 2010; GOERING, SCHWAB, e DAUGHERTY, 1982; RATHORE *et al.*, 2014).

Tabela 3.2. Composição mássica dos óleos de colza (GOERING *et. al*, 1982), soja, girassol (CAMPANELLI *et. al*, 2010) e *Pongamia pinnata* (RATHORE *et. al*, 2014).

Óleo	Palmítico (16:0)	Estearico (18:0)	Oleico (18:1)	Linoleico (18:1)	Linolênico (18:2)
Colza	3,20%	0,86%	65,50%	22,28%	8,16%
Soja	11,8%	4,1%	23,7%	55,5%	4,9%
Girassol	5,7%	2,9%	33,9%	57,5%	-
<i>P. pinnata</i>	11,65%	7,5%	53,27%	16,64%	2,6%

Como, para o método de contribuição de grupos de Constantinou-Gani, é necessária a composição molar, foi realizada a conversão da composição do óleo de colza a partir da massa molar de cada triglicerídeo, e a mesma composição molar foi utilizada para o biodiesel e ácidos graxos. A fração molar do óleo cru composta por ácidos graxos livres foi determinada a partir da acidez do óleo de colza indicada por Goering *et al.* (1982), 1,14 mg KOH/g óleo. Considerando que 1 mol de KOH neutraliza 1 mol de FFA e utilizando a média ponderada para a massa molar da mistura de ácidos, determinou-se que o óleo contém em torno de 1,75% de ácido graxo em base molar (GOERING et al., 1982). A Tabela 3.3 exhibe as propriedades estimadas para o óleo, ácidos graxos e biodiesel, após todas estas considerações.

Tabela 3.3 Propriedades estimadas para o óleo, ácido graxo e biodiesel

Componente	Tc (K)	Pc (kPa)	Tb (K)	Vc (m ³ /kmol)	w
Óleo	974,0101	318,8208	833,106	3,178401	1,94546
Ácido Graxo	797,2669	1383,883	626,2067	1,039924	0,863368
Biodiesel	773,6503	1308,292	613,4129	1,098928	0,787983

Para o dimetil carbonato e o dicarbonato de glicerol, reagente e subproduto da terceira rota, apenas o método de Constantinou-Gani foi aplicado, não sendo necessárias as regras de misturas de Lee-Kesler, visto que se tratam de moléculas individuais. A molécula de DMC foi modelada com 1 grupo –CH₃, 1 grupo –COO– e 1 grupo H₃C–O–, enquanto a molécula de DCG foi modelada com 1 grupo –CH₃, 2 grupos –H₂C–O, 2 grupos –COO– e 1 grupo >CH–. O resultado da estimativa de suas propriedades se encontra na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Propriedades estimadas para o dimetil carbonato e o dicarbonato de glicerol

Molécula	Tc (K)	Pc (bar)	Tb (K)	Vc (m ³ /kmol)	w
DMC	544,9522733	44,75574	358,7967	0,24405	0,166666
DCG	677,3090145	34,3166	471,2008	0,41975	0,145757

3.1.2 – Representação dos outros reagentes e subprodutos

Os demais reagentes utilizados – metil acetato, ácido acético e metanol – foram representados utilizando componentes do banco de dados do simulador. Assim também foram representados os outros subprodutos: triacetina, água e glicerol.

3.2 – Definição do pacote termodinâmico

Tradicionalmente, os pacotes termodinâmicos mais utilizados em simulação de processos de produção e biodiesel são o NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) e UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*), indicados por Zhang *et al.* (2003a), devido à presença de compostos polares como reagentes e produtos. No presente trabalho, o pacote NRTL apresentou melhor performance nos equipamentos de separação envolvendo equilíbrio líquido-vapor, como tanques *flash* e colunas, logo este pacote foi escolhido para simulação. Para a fase vapor, o modelo de Peng-Robinson foi utilizado, por melhor representar o estado supercrítico.

Entretanto, nas lavagens aquosas, presentes na purificação intermediária da Rota 2, o pacote UNIQUAC apresentou melhor desempenho, representando a separação das fases líquidas tal qual descrito na literatura, o que levou à sua utilização apenas nesta da rota. O pacote NRTL não representou de forma adequada a miscibilidade da triacetina e do dicarbonato de glicerol no biodiesel. Os coeficientes binários entre os componentes utilizados foram os calculados pelo simulador para o equilíbrio líquido-vapor, sendo estes os que apresentaram melhor performance na descrição dos processos de separação, nos dois pacotes. Os coeficientes binários não representaram bem na coluna de destilação para separação da triacetina do biodiesel na Rota 1, apenas sendo possível purificar o combustível sem o cálculo dos coeficientes.

3.3 – Definição da capacidade produtiva das plantas

A capacidade produtiva dos processos foi definida a partir da produção média de uma planta de biodiesel no Brasil. De acordo com as informações de mercado fornecidas pela ANP, em dezembro de 2019 havia 51 plantas em operação no país,

correspondendo a uma capacidade total autorizada de 25.819,97 m³/dia, o que leva a uma média de 21,09 m³/h de produção de biodiesel por planta. Portanto, esta foi a capacidade definida para as plantas no trabalho, considerando temperatura ambiente (25 °C) (ANP, 2019c)

Escolheu-se não converter a vazão mássica em molar utilizando uma densidade média para o biodiesel, pois a adição de triacetina no combustível aumenta a sua densidade, enquanto a adição de dicarbonato de glicerol a diminui, mantendo a densidade do biodiesel sem subprodutos como intermediária, de forma que a densidade do produto final iria variar entre os cenários, e, por consequência, a capacidade das plantas dimensionadas variando de acordo.

3.4 – Definição das correntes de entrada

Todas as correntes oriundas do ambiente externo ao processo foram definidas a condições ambientes – 25 °C e 1 atm. A corrente de óleo, principal corrente de alimentação de todas as rotas, foi composta apenas pelo pseudo-componente Óleo, configurando apenas o óleo não tratado em relação à presença de FFA, mas sem sólidos ou outras impurezas. As correntes dos reagentes também consideraram os componentes puros, como a utilização de *grade* industrial. A corrente de alimentação do ácido acético também foi simulada pura, logo a análise foi realizada utilizando ácido acético glacial. Uma pesquisa preliminar do preço do ácido acético glacial em comparação aos preços da triacetina e do dimetil carbonato foi realizada para que esta decisão fosse tomada

Nas Rotas 1 e 3, há apenas duas correntes de entrada – a do óleo e a do reagente (metil acetato e dimetil carbonato, respectivamente). A Rota 2 conta, além da corrente de alimentação do óleo, com duas correntes de alimentação de reagentes – ácido acético para a primeira etapa e metanol para a segunda –, e correntes de alimentação introduzindo a água necessária para a lavagem intermediária.

3.5 – Modelagem das reações

Para simulação das reações químicas nos processos alternativos, foi realizada uma revisão bibliográfica em busca de modelos cinéticos capazes tanto de descrever

as reações quanto de ser inseridos no simulador. O modelo inserido no simulador foi sempre o de lei de potências, informando os valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação. A princípio, a busca procurou priorizar modelos obtidos a partir de experimentos de bancada utilizando óleo vegetal de mesma origem. Contudo, tal rigor não se mostrou possível, devido à escassez de estudos cinéticos para estes processos. Entretanto, como discutido em seção anterior, Campanelli *et al.* (2010) mostraram que, para processos supercríticos, a origem do óleo não tem influência crítica nos parâmetros cinéticos. Este fato permitiu unificar a matéria-prima para todas as rotas, mesmo que os óleos utilizados nos estudos cinéticos sejam diferentes. Ainda assim, o presente trabalho reuniu modelos desenvolvidos a partir de óleos com composições similares, mais especificamente, compostos em sua grande maioria pelos ésteres de ácidos oleico e linoleico. A formação de produtos paralelos nas Rotas 1 e 3, decorrente da reação de ácidos graxos livres com a triacetina e dimetil carbonato, foram ignoradas por simplificação, já que a fração molar de FFA no óleo cru é baixíssima.

3.5.1 – Interesterificação com metil acetato

A Rota 1 é a que possui mais trabalhos com estudos relacionados a modelos cinéticos da reação. Apesar da conversão de óleo em biodiesel se tratar de três reações reversíveis e, portanto, necessitar de seis constantes de reação em um modelo rigoroso, Campanelli *et al.* (2010) modelaram a reação com um modelo simplificado de primeira ordem irreversível em relação ao óleo, logo, com apenas uma constante de reação, como mostram as Equações 3.6 e 3.7, adaptadas do autor. Os experimentos para obtenção dos dados cinéticos foram realizados para o óleo de soja, óleo de girassol (cru e usado) e óleo de pinhão-manso (Campanelli *et al.*, 2010). A Equação 3.6 provém do balanço molar do reator batelada no qual foram realizados os experimentos, considerando o modelo cinético de primeira ordem mencionado, e sua integração levou à obtenção da Equação 3.7.

$$(-r_{\text{óleo}}) = -\frac{dC^{\text{óleo}}}{dt} = kC^{\text{óleo}} \quad (3.6)$$

$$\ln\left(\frac{C^{\text{óleo}}}{C_0^{\text{óleo}}}\right) = -kt \quad (3.7)$$

$C^{\text{óleo}}$ indica a concentração instantânea de óleo no meio, obtida através dos rendimentos previamente calculados a partir da concentração de FAME e triacetina. O subscrito 0 indica a concentração inicial de óleo. As concentrações de FAME e triacetina, por sua vez, foram obtidas através de alíquotas diretamente retiradas do reator batelada em diferentes tempos de reação. O experimento foi realizado a 20 MPa e a temperaturas de 300, 315, 323, 330, 338 e 345 °C para cada óleo, usando uma proporção molar de 42:1 de reagentes, em excesso de metil acetato. As constantes de velocidade de reação k obtidas para cada óleo e temperatura se encontram na Tabela 3.5. É possível notar não só que os valores são extremamente similares entre os óleos, mas, também, que os valores para o óleo de soja usado são um pouco maiores do que para o óleo cru em todas as temperaturas analisadas, além de possuir uma energia de ativação menor, o que está de acordo com a análise realizada por diversos trabalhos em relação à ação de FFA e água presentes no óleo usado.

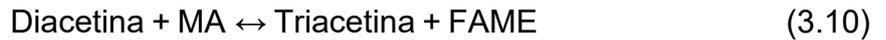
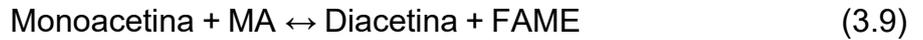
Tabela 3.5. Constantes de velocidade de reação para a interesterificação com metil acetato para diferentes temperaturas e óleos - k ($\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) - e respectivas energias de ativação (kJ/mol).

Temperatura (°C)	Soja	Girassol	Pinhão Manso	Soja usado
300	0,162	0,243	0,177	0,179
315	1,87	2,04	1,85	1,95
323	4,68	4,93	4,91	4,98
330	10,3	10,8	10,7	10,7
338	26,1	26,3	26,7	26,9
345	51,1	5,08	45,4	52,8
Energia de ativação	373	349	364	369

Fonte: Adaptado de CAMPANELLI et al. (2010).

Saka e Isayama (2009) realizaram uma análise preliminar da cinética, também considerando a reação de primeira ordem irreversível. Contudo, por implementar a análise em apenas três temperaturas e coletar amostras após a evaporação do excesso de metil acetato, os resultados foram considerados pouco confiáveis, logo não foram considerados como possível modelo para a reação no simulador.

Farobie e Matsumura (2017a) estimaram os parâmetros para um modelo cinético rigoroso, composto por três etapas reversíveis, com cada reação sendo de segunda ordem. Os experimentos foram realizados com óleo de canola em um reator tubular contínuo, a 300, 350, 380 e 400 °C, 20 MPa e excesso molar de metil acetato de 40:1. O tempo de residência foi obtido pela razão entre o volume do reator e a soma das vazões volumétricas de entrada do óleo e do metil acetato. O modelo é descrito nas Equações a 3.8 a 3.16, adaptadas do trabalho. A Tabela 3.6 reúne os resultados para todos os parâmetros cinéticos do modelo – energia de ativação (Ea) e fator pré-exponencial (A) (FAROBIE e MATSUMURA, 2017a).



$$\frac{d[\text{TG}]}{dt} = -k_1[\text{TG}][\text{MA}] + k_{-1}[\text{Monoacetina}][\text{FAME}] \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Monoacetina}]}{dt} = & k_1[\text{TG}][\text{MA}] - k_{-1}[\text{Monoacetina}][\text{FAME}] - \\ & -k_2[\text{Monoacetina}][\text{MA}] + k_2[\text{Diacetina}][\text{FAME}] \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Diacetina}]}{dt} = & k_2[\text{Monoacetina}][\text{MA}] - k_2[\text{Diacetina}][\text{FAME}] - \\ & -k_3[\text{Diacetina}][\text{MA}] + k_3[\text{Triacetina}][\text{FAME}] \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\frac{d[\text{Triacetina}]}{dt} = k_3[\text{Diacetina}][\text{MA}] - k_3[\text{Triacetina}][\text{FAME}] \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{MA}]}{dt} = & -k_1[\text{TG}][\text{MA}] + k_{-1}[\text{Monoacetina}][\text{FAME}] - k_2[\text{Monoacetina}][\text{MA}] + \\ & + k_2[\text{Diacetina}][\text{FAME}] - k_3[\text{Diacetina}][\text{MA}] + k_3[\text{Triacetina}][\text{FAME}] \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{FAME}]}{dt} = & k_1[\text{TG}][\text{MA}] - k_{-1}[\text{Monoacetina}][\text{FAME}] + k_2[\text{Monoacetina}][\text{MA}] - \\ & -k_2[\text{Diacetina}][\text{FAME}] + k_3[\text{Diacetina}][\text{MA}] - k_3[\text{Triacetina}][\text{FAME}] \end{aligned} \quad (3.16)$$

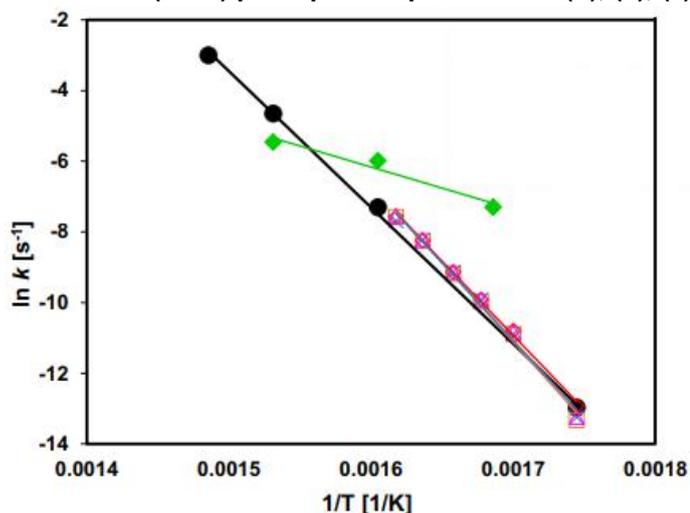
Tabela 3.6. Parâmetros cinéticos de modelo rigoroso para interesterificação com metil acetato.

Constante de reação (L. mol ⁻¹ .min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (L. mol ⁻¹ .min ⁻¹)
k ₁	207,87	2,83 x 10 ¹⁵
k ₋₁	197,95	1,40 x 10 ¹⁴
k ₂	68,55	1,17 x 10 ⁵
k ₋₂	65,16	1,27 x 10 ⁴
k ₃	60,72	5,49 x 10 ³
k ₋₃	58,95	1,99 x 10 ³

Fonte: Adaptado de Farobie et al. (2017a)

De acordo com os resultados apresentados, fica claro que a primeira reação – a da formação de diglicerídeos – é a mais rápida, logo a conversão completa de triglicerídeos em triacetina é limitada pelas últimas duas reações, em especial a terceira. Farobie *et al.* (2017b), ainda, adaptaram seus resultados para uma cinética de primeira ordem irreversível em relação ao óleo, para comparar com os resultados de Campanelli *et al.* (2010) de Saka e Isayama (2009) através da Figura 3.1. Fica claro que os resultados de Campenelli *et al.* (2010) e Farobie *et al.* (2017b) são muitíssimos semelhantes, mostrando que o óleo de canola possui comportamento semelhante aos outros óleos analisados. Por outro lado, os resultados de Saka e Isayama (2009) destoam dos outros dois trabalhos, o que corrobora a deficiência da metodologia adotada naquele trabalho.

Figura 3.1. Comparação através do gráfico de Arrhenius dos parâmetros cinéticos para reação de primeira ordem entre três trabalhos: Farobie et al. (2017) (●), Saka e Isayama (2009) (◆) e Campanelli et al. (2010) para quatro tipos de óleo (□, (x), (◇) e (Δ)).



Fonte: Retirado de Farobie et al. (2017)

Dada a semelhança nos resultados de Farobie *et al.* (2017) e Campanelli *et al.* (2010) e a simplicidade muito maior deste segundo, decidiu-se utilizar o modelo cinético para reação de primeira ordem irreversível, obtidos por Campanelli *et al.* (2010) para o óleo de soja. Considerar a reação irreversível é bastante razoável, devido ao excesso de metil acetato utilizado. O simulador necessita que sejam inseridos, como parâmetros cinéticos da reação, o fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação (Ea) da equação de Arrhenius para a constante de reação k. Os valores da coluna relativa ao óleo de soja da Tabela 3.5 foram utilizados na linearização da equação de Arrhenius conforme Equações 3.17 e 3.18:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (3.17)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - E/RT \quad (3.18)$$

em que R é a constante universal dos gases ideais e T, a temperatura em Kelvin.

Após realizada a regressão linear entre $\ln(k)$ como variável dependente e $1/T$ como variável independente, a energia de ativação foi obtida a partir do coeficiente angular, cujo valor corresponde a $-Ea/R$, e o fator pré-exponencial foi obtido a partir do coeficiente linear, cujo valor corresponde a $\ln(A)$. A Tabela 3.7 contém os dados utilizados e os convertidos para o logaritmo natural, e a Tabela 3.8, os resultados da linearização. O valor para R utilizado foi de 8314,472 J/(kmol.K). Com R^2 igual a 0,993, a linearização foi considerada satisfatória. O valor da energia de ativação foi o mesmo que o obtido pelos autores em seu trabalho e os valores da Tabela 3.8 foram os inseridos no programa. A Figura 3.2 mostra o gráfico de Arrhenius obtido.

Tabela 3.7. Dados utilizados na linearização da equação de Arrhenius para a constante de reação de interesterificação com metil acetato.

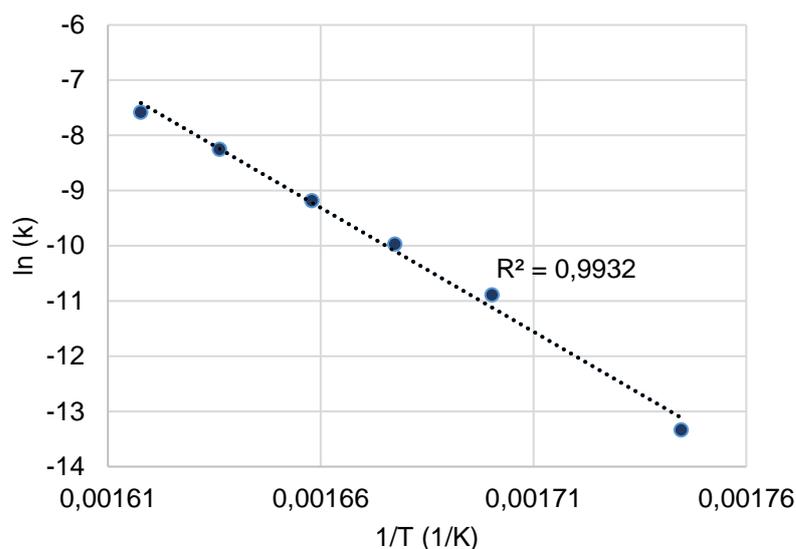
T (K)	1/T (1/K)	k (s ⁻¹)	ln (k)
573,15	0,001745	1,62 .10 ⁻⁰⁶	-13,3331
588,15	0,0017	1,87 .10 ⁻⁰⁵	-10,887
596,15	0,001677	4,68 .10 ⁻⁰⁵	-9,96963
603,15	0,001658	1,03 .10 ⁻⁰⁴	-9,18078
611,15	0,001636	2,61 .10 ⁻⁰⁴	-8,25099
618,15	0,001618	5,11 .10 ⁻⁰⁴	-7,57914

Fonte: Valores retirados de CAMPANELLI *et. al.* (2010).

Tabela 3.8. Coeficientes da linearização da Equação 3.18 e os parâmetros cinéticos da reação de interesterificação com metil acetato.

Coef. Angular	Coef. Linear	Ea (kJ/kmol)	A (s ⁻¹)	R ²
-44891,7064	65,20991818	373250,8	2,09078 .10 ²⁸	0,993

Figura 3.2. Gráfico de Arrhenius para os parâmetros cinéticos da reação de interesterificação com metil acetato.



3.5.2 – Hidrólise com ácido acético

Ao contrário da primeira rota que foi estudada por diversos autores, apenas o trabalho de Saka *et al.* (2010) descreve e analisa os resultados da hidrólise com ácido acético. Os autores incluem no trabalho um estudo sobre a cinética da reação, sob o modelo de uma cinética de primeira ordem, realizada em um reator contínuo tubular, fornecendo um gráfico de Arrhenius com os resultados obtidos. Contudo, utilizam a mesma metodologia que Saka e Isayama (2009), considerada inadequada na seção anterior. Utilizando a mesma metodologia de regressão linear descrita na seção anterior, o fator pré-exponencial e a energia de ativação da reação foram calculados, retirando do gráfico fornecido os valores das constantes de reação através do programa PegaPonto®. A cinética foi testada no simulador para as mesmas condições de trabalho – 300 °C, 20 MPa, proporções de reagentes em 52:1 de excesso de ácido e 91% de rendimento -, e o tempo de reação obtido não foi semelhante ao do trabalho.

Desta forma, o presente trabalho optou por não utilizar os parâmetros cinéticos desenvolvidos pelo os autores para descrever a reação no simulador.

A solução encontrada foi a utilização de um reator de conversão. Como Saka *et al.* (2010) utilizaram um reator tubular contínuo para os experimentos de bancada, o reator de conversão foi posteriormente dimensionado como um PFR, utilizando o mesmo tempo de residência dos autores. O rendimento mássico de ácido graxo obtido no trabalho de Saka *et al.* (2010) após a lavagem aquosa para separá-los da triacetina foi de 91%. A conversão utilizada no reator foi ajustada para que tal rendimento se repetisse no processo.

3.5.3 – Esterificação com metanol

A reação dos ácidos graxos com metanol no estado supercrítico teve sua cinética modelada e estudada por Alenzi *et al.* (2010). Utilizando um reator batelada, os autores avaliaram a cinética a 10 MPa, variando a temperatura em 250, 270, 290 e 320 °C. Embora as maiores conversões tenham sido obtidas com um excesso de 1,6 mol de metanol para cada mol de ácido graxo, a cinética foi analisada para um excesso de 7:1. Como reagente, foi utilizada uma mistura de ácidos graxos, em sua maioria ácido oleico (88% em massa) e linoleico (4,5% em massa). Os outros ácidos presentes foram, em ordem de maior proporção para menor, o palmítico, o esteárico, o beénico, o linolênico, o laurítico, o araquítico e o mirístico. A mistura utilizada, portanto, é comparável com a composição dos óleos utilizados nos outros trabalhos.

A reação foi modelada como sendo de uma única etapa reversível, de segunda ordem no sentido direto e inverso. As Equações 3.19 e 3.20 descrevem o modelo desenvolvido, indicando a estequiometria da reação e o balanço molar no reator batelada, respectivamente (ALENEZI *et al.*, 2010).



$$\frac{d[\text{FAME}]}{dt} = -\frac{d[\text{FFA}]}{dt} = k_1([\text{FFA}][\text{M}]) - k_1'([\text{FAME}][\text{W}]) \quad (3.20)$$

em que: [FAME] é a concentração de biodiesel;

[FFA] é a concentração de ácidos graxos;

[M] é a concentração de metanol;
[W] é a concentração de água;
 k_1 é a constante da reação direta;
e k'_1 é a constante de reação inversa.

Os autores desenvolveram a Equação 3.20 utilizando o conceito de conversão, obtendo com isso a Equação 3.21:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \left(\frac{n}{1} - X \right) (1-X) - k'_1(X)(W_0+X) \quad (3.21)$$

onde X é a conversão de FFA (reagente limitante), n é o número de mols de metanol em excesso em relação ao ácido graxo (no caso, 7) e W_0 é a razão entre as concentrações iniciais de água e de FFA (no caso, 0). A partir da Equação 3.21, os autores estimaram os parâmetros cinéticos, apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Parâmetros cinéticos para a reação de esterificação com metanol.

T (°C)	250	270	290	320	R ²	A (min ⁻¹ [mol/molFFA])	Ea (kJ/mol)
k_1 (min ⁻¹ [mol/molFFA])	0,035	0,050	0,110	0,230	0,98	5×10^5	72
k'_1 (min ⁻¹ [mol/molFFA])	0,037	0,041	0,054	0,063	0,97	7,9	23,2

Fonte: Adaptado de ALENZI et al. (2010)

Como os parâmetros foram obtidos a partir de um balanço com base na conversão, as unidades das constantes de reação e do fator pré-exponencial dos valores obtidos são em relação ao ácido graxo: min⁻¹[mol/mol FFA], sendo necessário realizar a conversão para unidade de volume/(tempo.mol), típica para constante de tempo de segunda ordem, pois este é o formato aceito pelo simulador. Essa conversão foi realizada com o auxílio do próprio simulador, extraído de correntes nas mesmas condições das reações experimentais o valor de densidade molar. Multiplicando este valor pela fração molar inicial de FFA (1/8, ou 0,125), obteve-se o valor da densidade molar relativa apenas ao FFA, que, ao dividir o valor das constantes de reação, gerou a conversão para os valores na dimensão desejada. Os valores das densidades molares extraídos foram 8,079 kmol/m³ para 250 °C, e 55,56 kmol/m³ para as outras três temperaturas. O valor muito menor para a temperatura de 250 °C gerou valores

maiores das constantes de reação direta e inversa do que para as outras condições, o que, segundo a regra de Arrhenius, não é possível. Assim, os valores experimentais relativos a 250 °C foram descartados. Com o valor das constantes de reação para três temperaturas diferentes, a equação de Arrhenius foi linearizada, obtendo o fator pré-exponencial e a energia de ativação, da mesma forma que realizado na seção 3.5.1. As Tabelas 3.10 e 3.11 e a Figura 3.3 explicitam os resultados obtidos.

Tabela 3.10. Dados utilizados na linearização da equação de Arrhenius para as constantes de reação de metil esterificação.

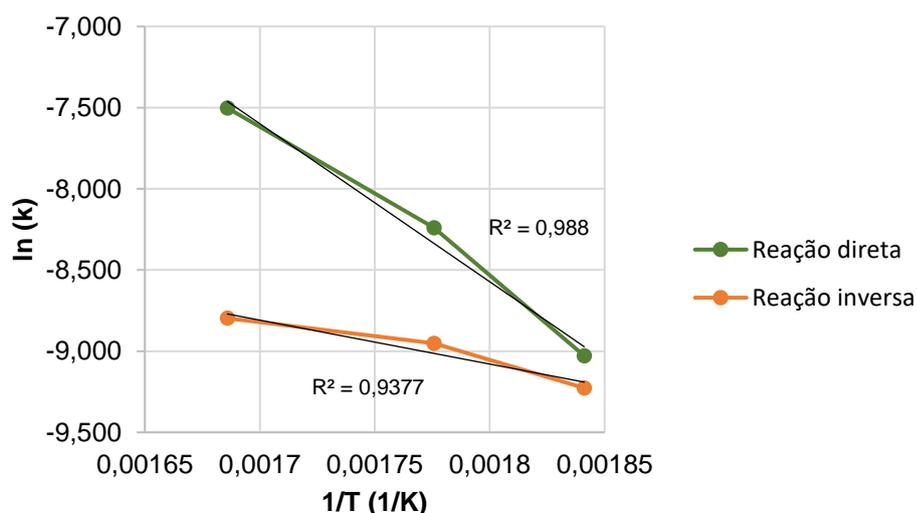
T (K)	1/T (1/K)	k_1 (m ³ /s.kmol)	k_1' (m ³ /s.kmol)	ln (k_1)	ln (k_1')
543	0,001841112	1,12 x10 ⁻⁴	9,84 x10 ⁻⁵	-9,028	-9,227
563	0,001775726	2,64 x10 ⁻⁴	1,30 x10 ⁻⁴	-8,240	-8,951
593	0,001685914	5,52 x 10 ⁻⁴	1,51 x10 ⁻⁴	-7,502	-8,797

Fonte: Valores adaptados de ALENZI et. al. (2010).

Tabela 3.11. Parâmetros cinéticos da reação de metil esterificação

A (m ³ /s.kmol)	Ea (kJ/kmol)	R ²	A' (m ³ /s.kmol)	Ea' (kJ/kmol)	R ²
7719,829486	80944,73135	0,988	0,014830166	22486,65562	0,938

Figura 3.3. Gráfico de Arrhenius para os parâmetros cinéticos da reação de esterificação com metanol.



As energias de ativação encontradas, que não deveriam mudar em relação às do trabalho original, foram da mesma ordem de grandeza. A energia de ativação da reação inversa foi muito próxima da relatadas pelos autores, enquanto a da reação direta apresentou maior erro. A diferença pode ser explicada pelo descarte de um dos quatro pontos experimentais. Os dados da Tabela 3.11 foram inseridos no programa para modelar a reação.

3.5.4 – Reação com dimetil carbonato

A cinética da reação com dimetil carbonato foi estudada por Rathore *et al.* (2014) em um reator batelada, a uma pressão de 150 bar, excesso de DMC de 40:1 molar, variando a temperatura entre 250, 275, 300, 325 e 350 °C. Devido ao excesso de reagente, a reação foi modelada de forma simplificada, considerando primeira ordem irreversível. Os autores utilizaram óleo de pinhão-manso e de *Pongamia pinnata* para análise e obtiveram resultados semelhantes para ambos. Como o óleo de pongamia possui composição um pouco mais próxima da composição do óleo de colza, os parâmetros deste foram utilizados (GOERING *et al.*, 1982; RATHORE *et al.*, 2014).

A partir do balanço molar no reator batelada para a reação, descrito na Equação 3.22, os autores realizaram o desenvolvimento até a Equação 3.24, da qual obtiveram os valores da constante de reação k para diferentes temperaturas a partir do coeficiente angular entre o tempo e a variável dependente $\ln(1/(1-X_{TG}))$ (RATHORE *et al.*, 2014):

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -kC_{TG} \quad (3.22)$$

$$\frac{dX_{TG}}{dt} = k(1-X_{TG}) \quad (3.23)$$

$$\frac{dX_{TG}}{(1-X_{TG})} = kdt \quad (3.24)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_{TG}}\right) = kt \quad (3.25)$$

De posse dos valores de k , foi possível traçar os gráficos de Arrhenius, do qual se extraiu, por regressão linear, os valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação, assim como para as rotas anteriores. Os autores apenas explicitaram os valores obtidos para a energia de ativação (35,5 kJ/mol para o óleo de pongamia) e o gráfico de Arrhenius, exposto na Figura 3.4. Os valores de k , então, foram extraídos do gráfico com auxílio do programa PegaPonto®, para que o valor do fator pré-exponencial pudesse ser obtido. Os valores utilizados na linearização estão na Tabela 3.12 e os resultados para os parâmetros cinéticos da reação estão na Tabela 3.13. Os valores de k estão em minutos⁻¹, pois, no gráfico $\ln(1/(1-X_{TG})) \times t$, o tempo está expresso em minutos (RATHORE *et al.*, 2014)

Tabela 3.12. Dados utilizados na linearização da equação de Arrhenius para as constantes de reação com dimetil carbonato.

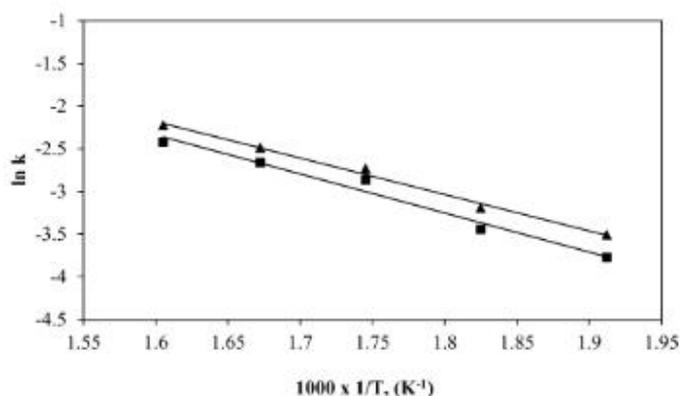
T (K)	1/T (1/K)	k (min ⁻¹)	ln (k)
622,98	0,0016052	0,107744	-2,228
597,98	0,0016723	0,082381	-2,4964
572,90	0,0017455	0,063928	-2,75
547,95	0,001825	0,040260	-3,2124
522,96	0,0019122	0,029434	-3,5256

Valores adaptados de RATHORE *et. al.* (2014).

Tabela 3.13. Parâmetros cinéticos da reação om dimetil carbonato

A (s ⁻¹)	Ea (kJ/kmol)	R ²
1,8936275	35949,39417	0,993

Figura 3.4. Gráfico de Arrhenius para a reação com dimetil carbonato: óleo de Pongamia (▲) e de Pinhão-manso (■)



Fonte: Retirado de RATHORE *et al.*, 2014

CAPÍTULO 4 – SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS ALTERNATIVOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Neste capítulo, são descritos os fluxogramas de processo para cada rota estudada, bem como seu processo de elaboração. A descrição detalhada das propriedades e composições das correntes de cada fluxograma está disponível no Anexo 1.

Para as Rotas 1 e 3, diferentes cenários foram analisados. Inicialmente, procurou-se elaborar os fluxogramas de forma mais fiel possível aos experimentos de bancada descritos no estado da arte do Capítulo 2, no que tange às condições de reação e processos de separação. Contudo, visto que nos trabalhos analisados as conversões eram muito elevadas para essas duas rotas (100% para a Rota 1 (CAMPANELLI *et al.*, 2010), e 99% para a Rota 3 (RATHORE *et al.*, 2014)), o tamanho dos reatores obtidos foram grandes, o que levou a grandes investimentos iniciais. Assim, cenários com conversões de 95% também foram elaborados. Se, por um lado, uma conversão maior leva a equipamentos maiores, uma menor necessita de mais matéria-prima para a mesma quantidade de produto final, e, como já discutido, o custo de matéria-prima é determinante para a viabilidade do processo (YOUNG *et al.*, 2015b). Assim, a análise econômica presente neste trabalho visa identificar a alternativa mais atrativa.

Além destes dois tipos de cenário, há a questão da utilização do subproduto, principal justificativa para as rotas alternativas. Novamente, se por um lado a utilização destes como componentes do biodiesel aumenta o volume produzido por volume de matéria-prima utilizado, a purificação e comercialização dos subprodutos de maior valor agregado que o próprio biodiesel pode ser capaz de aumentar a margem de lucro para o processo. Ainda, para a Rota 1, duas alternativas foram avaliadas para purificar o biodiesel (que consiste apenas na remoção do óleo não reagido) para as rotas de conversão de 100% – uma coluna de destilação ou um vaso de *flash*. Para a Rota 3 e os outros cenários da Rota 1, o *flash* não se mostrou eficiente ainda na etapa de simulação, visto que levava a uma perda muito significativa de FAME.

Para a Rota 2, apenas um cenário, em que se obtém biodiesel sem triacetina, foi analisado, devido à complexidade da rota. Além disso, como o reator da primeira etapa não foi modelado a partir de uma cinética, a conversão deste não pode ser

alterada. O reator da segunda fase já apresentava uma conversão menor na segunda etapa, segundo a revisão bibliográfica, além de já se esperar deste um volume menor, devido ao excesso de metanol ser bem menor que o utilizado nas outras reações, reduzindo a vazão volumétrica. A seguir estão resumidos os cenários elaborados e suas considerações:

Rota 1

- Cenário 1: 100% de conversão, biodiesel sem triacetina, purificação por coluna;
- Cenário 2: 100% de conversão, biodiesel sem triacetina, purificação por *flash*;
- Cenário 3: 100% de conversão, biodiesel com triacetina, purificação por coluna;
- Cenário 4: 100% de conversão, biodiesel com triacetina, purificação por *flash*;
- Cenário 5: 95% de conversão, biodiesel sem triacetina, purificação por coluna;
- Cenário 6: 95% de conversão, biodiesel com triacetina, purificação por coluna.

Rota 2

Cenário único: 91% de rendimento em massa na hidrólise (SAKA *et al.*, 2010), 96% de conversão na esterificação (ALENEZI *et al.*, 2010), sem triacetina.

Rota 3

- Cenário 1: 99% de conversão, biodiesel sem dicarbonato de glicerol;
- Cenário 2: 99% de conversão, biodiesel com dicarbonato de glicerol;
- Cenário 3: 95% de conversão, biodiesel sem dicarbonato de glicerol;
- Cenário 4: 95% de conversão, biodiesel com dicarbonato de glicerol.

Os processos tiveram suas correntes integradas energeticamente. Nos fluxogramas, os trocadores de calor em que as correntes foram integradas foram representados de forma simplificada, para reduzir o esforço computacional. A temperatura de entrada e saída detalhada dos reatores, bem como o calor necessário nas trocas térmicas, constam nos Anexos 1 e 2, e foram extraídos do simulador em sistemas separados, para simplificação.

O biodiesel obtido nas simulações foi o mais próximo possível da especificação da ANP para o combustível, disponível na Tabela 4.1. O ajuste para adequação à especificação foi realizado nos processos de purificação. No caso de obtenção de correntes finais dos subprodutos, procurou-se manter pureza máxima. Nos cenários em que os subprodutos foram assimilados ao combustível, o limite mínimo de 96,5% em massa de teor de FAME não pôde ser respeitado. O de limite de acidez, expresso na resolução em mg KOH/g de biodiesel, pode ser convertido em teor mássico de FFA através da massa molar do KOH e da massa molar média dos ácidos graxos, considerando que 1 mol de KOH neutraliza 1 mol de ácido (ANP, 2014).

Tabela 4.1. Limites de especificação do biodiesel.

CARACTERÍSTICA	LIMITE
Massa específica a 20 °C	800 a 900 kg/m ³
Teor de água	<200 mg/kg
Teor de éster	>96,5% em massa
Acidez	0,5 mg KOH/g (máx.) – 0,353% w/w
Glicerol livre	0,02% em massa
Triglicerídeos	0,2% em massa

Fonte: Adaptado de ANP, 2014.

4.1 – Rota 1: Esterificação com metil acetato

Apesar de diversos cenários terem sido elaborados, o fluxograma variou muito pouco entre eles, apenas divergindo na presença do tanque *flash* para remoção do óleo residual. A diferença entre os cenários ocorre apenas no detalhamento das correntes, disponível no Anexo 1. A descrição dos fluxogramas, portanto, é semelhante para todos os cenários. Nesta rota, foi utilizado o pacote termodinâmico NRTL, como sugerido por Zhang *et al.*, (2003a). Os fluxogramas elaborados para os cenários da Rota 1 estão expostos nas Figuras 4.1 e 4.2.

Primeiramente, as correntes de entrada “Óleo” e “MA” são misturadas no misturador MIX-101, cada uma contendo o respectivo reagente puro, conforme descrito na Seção 3.4. Os misturadores de correntes em todos os processos são apenas um elemento de simulação, sem correspondente físico. A vazão da corrente

“MA” está associada à função *Adjust* do simulador ADJ-VazaoMA, para garantir proporção molar de 42:1, como descrito a por Campanelli *et al.* (2010), autores do trabalho utilizado para modelar a reação.

Figura 4.1. Fluxograma de processo para a Rota 1: cenários 1, 3, 5 e 6.

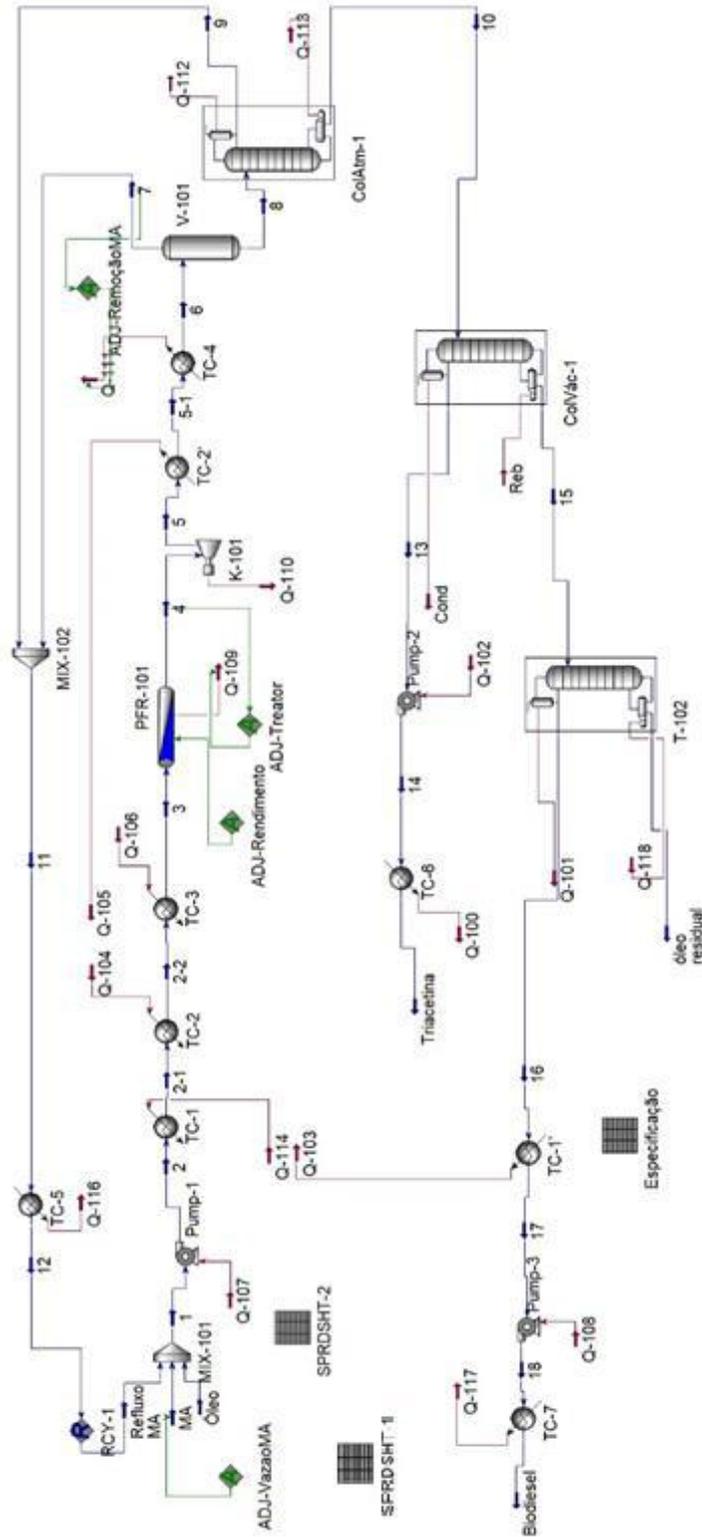
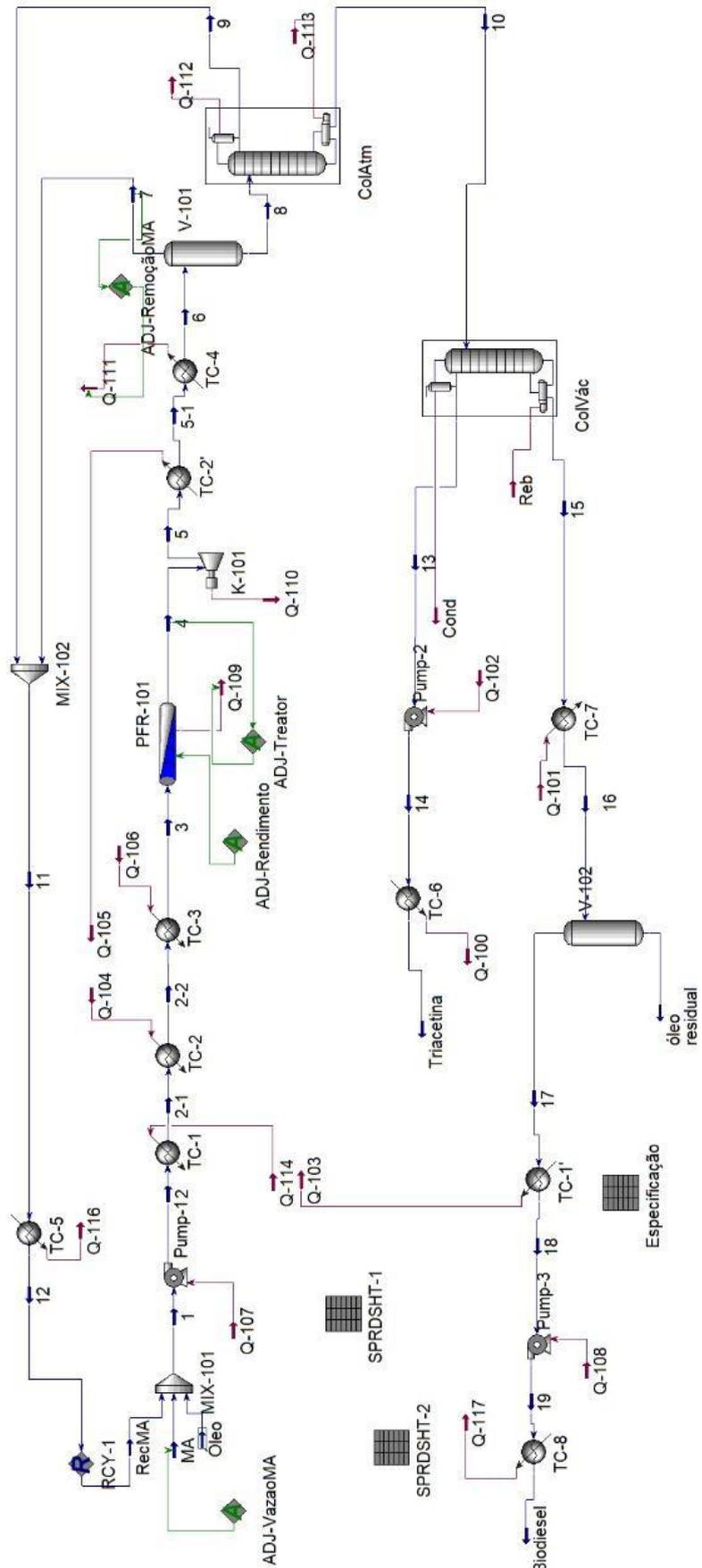


Figura 4.2. Fluxograma de processo para a Rota 1: cenários 2 e 4



A corrente que sai do misturador é pressurizada pela bomba Pump-1 até 20 MPa, operação que também eleva a temperatura da corrente. Em seguida, os reagentes passam por uma bateria de três trocadores de calor para atingirem a temperatura de reação (345 °C). No primeiro trocador, TC-1, a corrente dos reagentes “2” é aquecida, pela corrente “16” (nos cenários com coluna) ou “17” (nos cenários com *flash*). A corrente quente é a corrente do produto final, que precisa ser resfriada ao sair do equipamento de separação. A troca é realizada de forma que a maior temperatura na corrente “2-1” seja obtida, respeitando a temperatura de *approach* mínima de 10 °C no trocador. No segundo trocador, TC-2, a corrente de reagentes é aquecida pela corrente “5”, que deixa o reator após descompressão, de novo, respeitando a temperatura mínima de *approach*. Por fim, o trocador TC-3 aquece a corrente até a temperatura final, por vapor superaquecido, dando origem à corrente “3”, que entra no reator tubular PFR-101. As utilidades estão especificadas no Capítulo 5.

Associadas ao reator PFR-101, estão duas funções *Adjust*: ADJ-Rendimento, que determina o comprimento do reator para que o rendimento desejado (100% ou 95%) seja obtido; e a função ADJ-Treator, que ajusta o calor retirado do reator para garantir que o reator permaneça isotérmico (a reação é endotérmica).

A corrente “4”, que deixa o reator, contendo FAME, triacetina, óleo residual e o excesso de metil acetato, é descomprimida a 200 kPa na turbina K-101, para geração de energia. A corrente segue então para remoção do excesso de metil acetato sendo primeiro resfriada no trocador de calor TC-2, aquecendo a corrente que entra no reator.

A remoção do excesso de MA é realizada em duas etapas, primeiro por um vaso *flash*, que tem como objetivo diminuir a coluna de destilação atmosférica que vem logo em seguida. Antes de entrar no *flash*, portanto, a corrente “5-1” é resfriada no trocador TC-4 até que a fase vapor remanescente puro em metil acetato (>99,9% molar). O calor trocado em TC-4 foi ajustado pela função ADJ-RemoçãoMA, para garantir tal especificação. Então, os produtos seguem para o *flash* V-101, do qual saem a fase vapor, corrente “7”, pura em metil acetato, e a fase líquida, corrente “8”, ainda contendo MA. A fase líquida segue para a coluna de destilação atmosférica ColAtm-1. Nos cenários 3, 5 e 6, o trocador TC-4 não foi necessário, e o calor trocado em TC-2 foi determinado pela temperatura de ajuste. Nestes cenários, os trocadores

subsequentes (TC-5, TC-6, TC-7), indicados no Anexo 2, são os mesmos que os descritos posteriormente nesta seção, ou seja, TC-4 foi ignorado.

Os parâmetros da ColAtm-1 foram determinados a partir dos resultados obtidos com uma coluna do tipo *shortcut*, que calcula o número de estágios, o estágio de carga, a estimativa de temperatura de topo e de fundo, a razão de refluxo mínima e a vazão de condensado e produto de fundo através do método FUG. Os valores foram utilizados como estimativas iniciais para a coluna, e depois ajustados para atingir as composições de topo e de fundo desejadas. Todas as colunas dos fluxogramas foram determinadas desta forma, a não ser quando a coluna *shortcut* não convergiu. Nesses casos, a determinação das colunas foi realizada através de um processo mais exaustivo, no qual se inseriu como chute inicial de vazão de produto de topo um valor calculado por balanço molar a partir da vazão e composição de entrada e da composição desejada de topo. O chute inicial para a razão de refluxo foi 1, definido de forma arbitrária, e para o número de estágios e estágio de carga foram utilizados os valores sugeridos pelo simulador. Estes parâmetros, então, foram manipulados para se atingir a separação desejada.

A coluna ColAtm-1, que tem como objetivo remover todo o restante do excesso de metil acetato da corrente de processo, gera uma corrente pura (>99,9%) que é removida pelo topo, a corrente “9”, líquida ao sair do condensador. O produto de fundo, corrente “10”, líquido ao sair do refeedor, é isento de metil acetato e é composto apenas por FAME, triacetina e óleo não reagido. A coluna possui 5 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 1. A pressão da corrente de entrada “8” é 200 kPa, a do topo é 160 kPa, e a do fundo, 190 kPa. A queda de pressão no condensador é de 30 kPa. A queda de pressão ao longo da coluna (30 kPa para o condensador, 30 kPa para a torre principal, e 0 kPa para o refeedor) foi adotada para toda coluna atmosférica, heurística sugerida por Seider *et al.* (2003). As temperaturas de topo e de fundo da torre principal variaram em cada cenário, e estão explícitas no Anexo 2, junto com o resultado do dimensionamento dos equipamentos. As temperaturas das correntes que deixam o condensador e o refeedor podem ser encontradas no Anexo 1.

As correntes “9” e “7”, puras em metil acetato, são misturadas no misturador MIX-102 e resfriadas no TC-5 até 25 °C para poderem servir de reciclo, retornando ao misturador MIX-101.

A corrente “10” segue, então, para a coluna a vácuo ColVác-1 para remoção da triacetina. Mesmo nos cenários em que o biodiesel foi considerado uma mistura de FAME e triacetina, alguma parcela do subproduto obtido teve que ser removido do combustível, pois sua presença integral elevava a densidade para um valor fora da especificação da ANP. Este resultado é condizente com o trabalho de Casas *et al.* (2010) sobre a influência da triacetina, já citado anteriormente. Nos cenários em que a triacetina foi incorporada ao biodiesel, foi retirada apenas a quantidade necessária para enquadramento da especificação.

Em cenários em que se considerou biodiesel apenas a mistura de FAME, toda a triacetina foi removida. A diferença na operação está na vazão do produto de topo. O vácuo foi utilizado para evitar temperaturas a partir de 300 °C, nas quais os FAME são degradados (Niza *et al.*, 2013a). A pressão no condensador, topo e fundo da torre principal são, respectivamente, 10, 30 e 50 kPa, reduzidas apenas o suficiente para controle da temperatura. Nesta coluna, contudo, os pacotes NRTL e UNIQUAC não desempenharam satisfatoriamente, sendo necessário remover os parâmetros de interação binária do NRTL relativos aos pseudo-componentes para realizar a separação. A coluna conta com 7 estágios teóricos, razão de refluxo igual a 6 e carga no quarto estágio.

Após a separação na coluna ColVác-1, o produto de topo, corrente “13”, foi pressurizado pela bomba Pump-2 até pressão atmosférica e resfriado até temperatura ambiente pelo trocador TC-6, dando origem à corrente final do subproduto triacetina, com pureza maior que 99% em massa.

O produto de fundo, corrente “15”, contém biodiesel contendo ainda óleo residual, acima do limite máximo de triglicerídeos. Nos cenários 1, 3, 5 e 6, o óleo é removido pela coluna a vácuo ColVác-2. Nos cenários 2 e 4, é removido por um *flash*. O vácuo foi utilizado pelo mesmo motivo que na coluna anterior.

Nos cenários com a coluna, o óleo foi devidamente separado com uma coluna de apenas 2 estágios, razão de refluxo 0,5 (0,8 apenas para o cenário 6) e carga no primeiro estágio, com pressões de 10, 20 e 30 kPa no condensador, topo e fundo, respectivamente. O produto de fundo da coluna é o óleo residual, já considerado efluente. O condensado é resfriado no TC-1, aquecendo a corrente “2” dos reagentes, depois pressurizado de volta a 1 atm pela bomba Pump-3 e, em seguida, resfriado no trocador de calor TC-7 (TC-8, nos cenários 2 e 4). A bomba foi posicionada entre os

trocadores pois havia a possibilidade de o aquecimento levar à ocorrência de vapor. A corrente que sai do trocador TC-7 é o produto principal, o biodiesel, dentro da especificação.

Nos cenários com *flash*, a corrente “15” passa pelo trocador TC-7, onde é aquecida até gerar vapor pobre em óleo a 30 kPa de vácuo gerado no vaso. O produto de fundo, líquido, é o efluente óleo residual. O produto no topo, vapor, é o produto biodiesel, que é resfriado e re-pressurizado a condições ambientes da mesma forma que a descrita para os cenários 1, 3, 5 e 6.

4.2 – Rota 2: Hidrólise com ácido acético e esterificação com metanol

A Rota 2 consiste de duas etapas, cada uma muito similar à primeira Rota, com um sistema de lavagem aquosa entre elas. Nesta rota, foi utilizado o pacote termodinâmico UNIQUAC, por desempenhar melhor na separação de fases na lavagem.

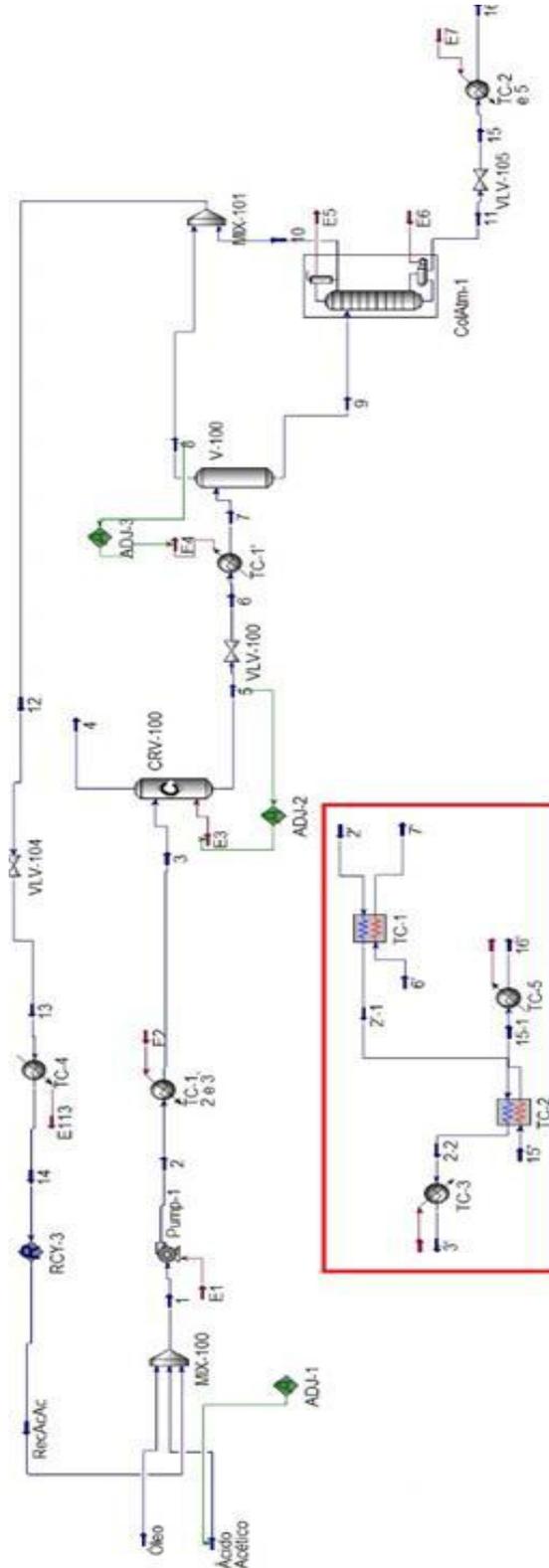
4.2.1 – Primeira etapa

O fluxograma desta etapa está exposto na Figura 4.3. As duas correntes de entrada do processo, “Óleo” e “Ácido Acético”, são misturadas no misturador MIX-100. A vazão da corrente de alimentação do ácido é ajustada pela função ADJ-1, para que a razão molar entre os reagentes seja de 52:1. Em seguida, os reagentes são pressurizados pela bomba Pump-1 até 20 MPa. A corrente pressurizada é aquecida até a temperatura de reação, 300 °C, por três trocadores de calor em série, como na rota 1, para que seja realizada a integração energética.

No primeiro trocador, TC-1, a corrente dos reagentes é aquecida pela corrente de produtos que deixa o reator de hidrólise, “6”. No segundo trocador, TC-2, a corrente continua sendo aquecida, agora pela corrente “15”, que deixa o fundo da coluna ColAtm-1, de remoção de ácido acético. Por fim, o aquecimento remanescente até 300 °C ocorre no TC-3, sendo realizado por vapor superaquecido. A corrente “3”, que deixa o TC-3, está nas condições da reação – 20MPa e 300 °C. Esta, então segue para o reator de hidrólise, CRV-100, simulado como um reator de conversão, como já discutido. A conversão inserida foi de 91,5%, o que levou a um rendimento mássico

após as lavagens de 91%, o que, por sua vez, indica que pouco ácido graxo se perde na fase aquosa.

Figura 4.3. Fluxograma de processo para primeira etapa da Rota 2. A integração dos trocadores de calor está detalhada em destaque



Diferente das outras duas rotas, a corrente que deixa o reator nesta etapa é líquida. Isto pode estar relacionado ao fato do ácido acético estar em condições subcríticas e não ser capaz de levar o sistema a um estado de vapor. A corrente que deixa o reator, “5”, é então despressurizada através de uma válvula de alívio, até 200 kPa, e resfriada no trocador TC-1, aquecendo a corrente que entra no reator. O calor associado a TC-1 é apenas o suficiente para que o vapor residual seja puro em ácido acético, que é separado da fase líquida no *flash* V-100. Este *flash* tem como principal função retirar parte do excesso de ácido para reduzir o tamanho da coluna.

A fase líquida que deixa o *flash*, corrente “9”, entra na coluna de destilação atmosférica ColAtm-1 para se retirar o restante do ácido. A coluna, com 6 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 1, recebe a carga no segundo estágio. A pressão do condensador, fundo e topo são, respectivamente, 130, 160 e 190 kPa. Do topo da coluna sai uma corrente de ácido acético puro (>99,9%, molar), enquanto do fundo sai uma corrente com ácido graxo, triacetina e óleo não reagido. As correntes de topo do *flash* e da coluna são misturadas no misturador MIX-101, despressurizadas a 1 atm e resfriadas até 25 °C no trocador TC-4. A corrente resultante, “14”, é a corrente de reciclo de ácido acético, que retorna ao misturador MIX-100.

A corrente de fundo da coluna ColAtm-1, “11”, é despressurizada a 1 atm e resfriada, primeiro no trocador TC-2, aquecendo a corrente “2-1” de entrada no reator, e, posteriormente, no trocador TC-5, por amônia até 25 °C. Como esta corrente segue para lavagem, a despressurização e resfriamento foram realizados para diminuir a solubilidade entre as fases envolvidas.

4.2.2 – Lavagem aquosa

Entre as duas reações da Rota 2, há um módulo no fluxograma do processo para separação da triacetina, apresentado na Figura 4.4, que envolve lavagens aquosas e colunas de destilação para remoção de água. Sendo esta etapa realizada com o único intuito de remover a triacetina, no caso da conversão completa do óleo, se trata apenas de um rigor para diminuir o tamanho e a vazão de utilidades nos equipamentos subsequentes, visto que, a princípio, esta triacetina pode ser incorporada ao produto da segunda reação, os FAME. No entanto, no caso da conversão incompleta do óleo (como é o caso), a reação com metanol vai gerar,

também, glicerol. Sendo assim, a separação posterior ficaria mais complicada, pois triacetina é menos volátil que a água, o segundo subproduto, mas mais volátil que o glicerol, que, por sua vez, é mais leve que o biodiesel. A obtenção dos produtos de interesse purificados através de colunas de destilação poderia se mostrar impraticável. Assim, a lavagem intermediária se mostra importante.

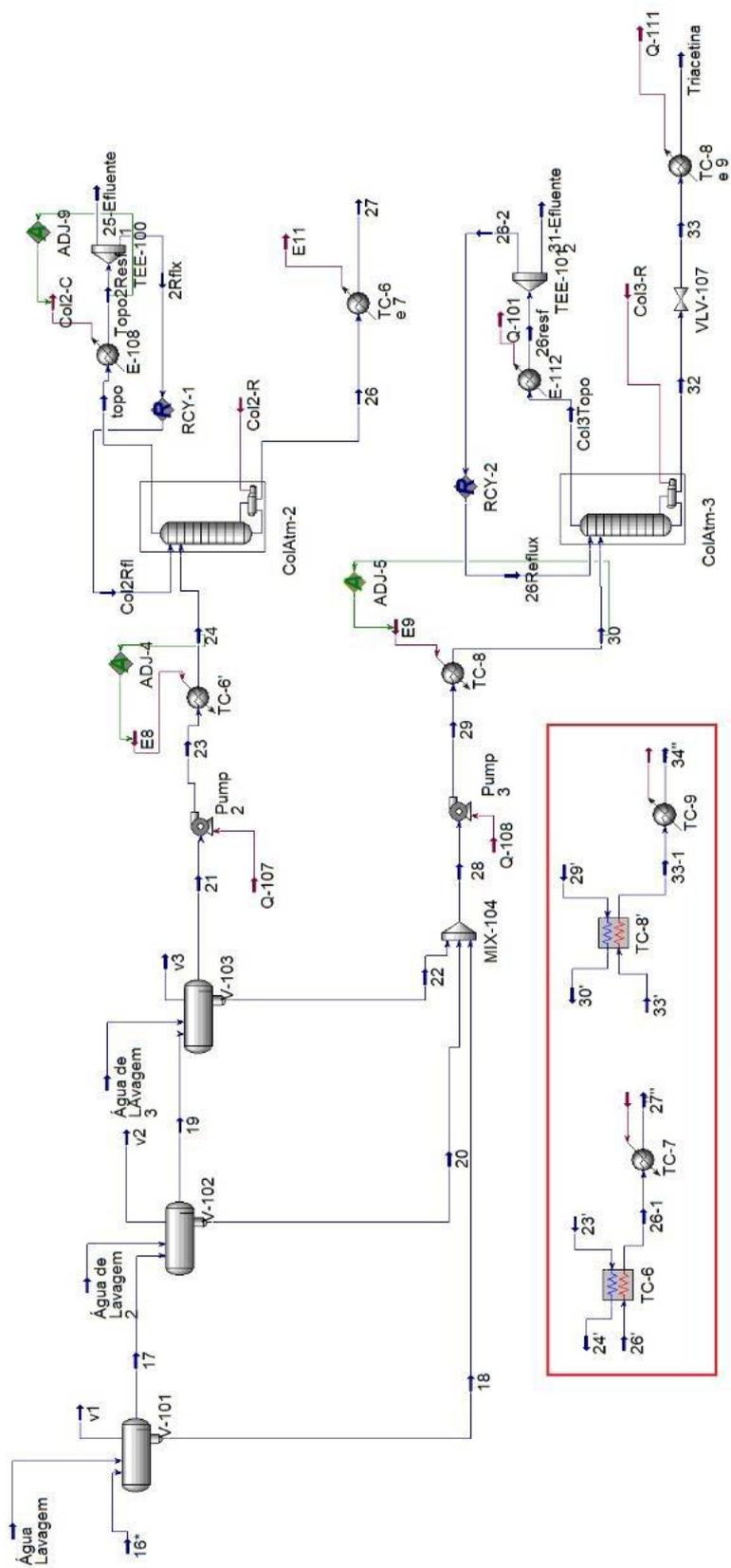
Neste módulo, a corrente “16”, que deixa a primeira etapa após a remoção do ácido acético, é submetida a três baterias de misturadores, nos quais também são adicionados a água de lavagem, associados a decantadores, representados no simulador pelos separadores trifásicos V-101, V-102 e V-103. Segundo a literatura, a triacetina é recuperada na fase aquosa, enquanto a fase oleosa consiste nos ácidos graxos. Tal resultado foi reproduzido com sucesso no simulador (Saka *et al.*, 2010).

A fase aquosa é composta quase que exclusivamente por água e triacetina – 99,5% dos ácidos graxos são recuperados na fase oleosa, após as três lavagens. Sobre a recuperação da triacetina, apenas 75,4% foi recuperado na fase aquosa. Este resultado concorda com o exposto por Saka *et al.* (2010), que reportaram rendimento menor para triacetina do que para o óleo após hidrólise e lavagem, significando que parte da triacetina permanece na fase oleosa.

O número de lavagens foi determinado por tentativa e erro: com apenas um decantador, foram necessários 160 kmol/h de água adicionada para recuperar 74,5% da triacetina; com dois, um total de 105 kmol/h de água adicionados (55 kmol/h no primeiro, 50 kmol/h no segundo) para recuperar 74,94%. Por fim, com três estágios de lavagem, foram necessários apenas 91 kmol/h para recuperar 75,4% da triacetina – 1 kgmol/h no primeiro, 50 kmol/h no segundo e 40 kmol/h no terceiro. A adição de um quarto estágio não trouxe mais vantagens ao processo.

As correntes das fases aquosas são misturadas no MIX-104, do qual a corrente resultante é pressurizada a 170 kPa pela bomba Pump-3 e aquecida no trocador TC-8, ao trocar calor com o produto de fundo da coluna ColAtm-3, para integração energética. A temperatura da corrente “30”, que deixa TC-8, foi definida de modo que a fase vapor fosse rica em água, para adequar a temperatura para a carga da coluna ColAtm-3, que visa purificar a triacetina.

Figura 4.4. Fluxograma de processo para lavagem intermediária da Rota 2. A integração dos trocadores de calor está detalhada em destaque.



A coluna ColAtm-3 foi especificada com 4 estágios (carga no segundo), razão de refluxo igual a 2 e pressão no condensador, topo e fundo iguais a 101,3, 130 e 160 kPa. Foi possível obter água pura no produto de topo, restando apenas triacetina e ácidos graxos no produto de fundo. A pureza da triacetina no produto de fundo é de 97,5%, não sendo possível remover os ácidos graxos por destilação. Nesta coluna, o simulador estava impedindo a coluna de convergir devido à presença de um orvalho de fase imiscível com a água no condensador, rigor matemático que independe da tolerância do método numérico empregado, mas que não se justifica na acurácia dos cálculos de equilíbrio realizados. Este problema foi contornado ao se substituir a coluna completa por uma coluna de absorção (apenas com refeedor) mais um resfriador como condensador, e um *TEE* para ajustar a razão de refluxo.

O produto de topo da ColAtm-1 foi considerado efluente. O produto de fundo foi depressurizado e resfriado no TC-8, aquecendo a corrente de carga, e depois no TC-9 até temperatura ambiente, gerando a corrente final do subproduto “triacetina”, em condições ambientes.

A corrente “21”, oriunda das fases oleosas, passou por um tratamento similar para remoção de água. Novamente, esta separação é apenas para reduzir os gastos com tamanho dos equipamentos e utilidades na sequência do processo, visto que água será produzida como subproduto da segunda etapa. Sua composição é majoritariamente ácido graxo (80,81% em massa), além de óleo não reagido, água e triacetina em menores frações mássicas. Em frações molares, no entanto, a água é majoritária – 50,88%. A corrente foi pressurizada até 170 kPa pela bomba Pump-2, e aquecida para ajuste da temperatura da carga. O aquecimento é realizado no trocador TC-6 pela corrente de fundo da coluna subsequente.

A coluna ColAtm-2 remove a água pura pelo topo, e esta é considerada efluente. Possui quatro estágios e razão de refluxo igual a 1. O perfil de pressão no equipamento é idêntico ao da coluna ColAtm-3 e esta foi simulada como uma coluna de absorção mais resfriador pelo mesmo motivo. O produto de fundo, com teor muito baixo de água, é resfriado nos trocadores TC-6 e TC-7, neste último por água de resfriamento. A temperatura da corrente “27”, que deixa TC-7 e segue para esterificação supercrítica, foi definida de forma a não haver vapor na bomba Pump-4, que pressuriza o sistema após a mistura com metanol.

4.2.3 – Esterificação supercrítica

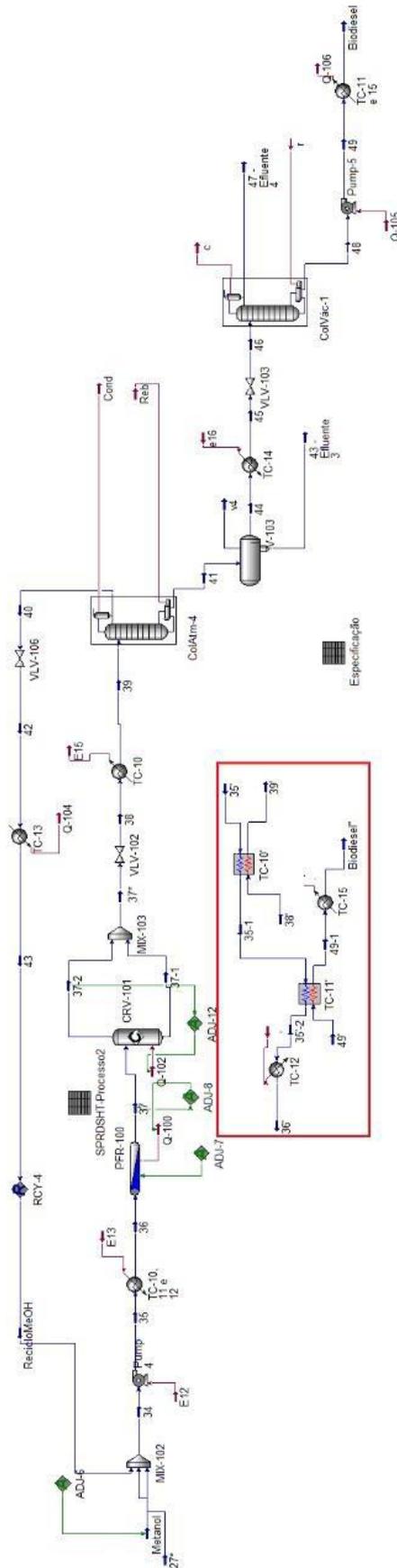
O fluxograma para a segunda etapa da Rota 2 está apresentado na Figura 4.5. A corrente de entrada “Metanol”, contendo apenas metanol puro, é misturada à corrente “27”, contendo, principalmente, ácidos graxos, e, em menor quantidade, triacetina, óleo não reagido e água. A mistura ocorre no misturador MIX-102. A vazão da corrente de metanol é controlada pela função ADJ-6, para manter a proporção molar 7:1 entre o metanol e os ácidos graxos na corrente “34”. Embora Alenzi *et al.* (2010) tenham observado que a razão molar ideal é 1,6:1, o estudo cinético foi realizado para a proporção 7:1. Considerando que este fenômeno é causado pelo efeito catalítico dos ácidos graxos, que não foi considerado no modelo cinético (a ordem de reação de ambos reagentes é a mesma), foi decidido manter fidelidade às condições originais.

A corrente “34”, então, é pressurizada até 10 MPa pela bomba Pump-4, e aquecida até 300 °C, novamente em uma bateria de trocadores de calor. Alenzi *et al.* (2010) sugeriram 320 °C como temperatura de reação, contudo, como a justificativa desta rota é a produção de biodiesel em temperaturas que não degradem os FAME, a temperatura adotada foi reduzida para 300 °C.

No primeiro dos três trocadores, TC-10, a corrente dos reagentes é aquecida pela corrente que deixa o reator após despressurização. No segundo, TC-11, é aquecida pela corrente de fundo da última coluna, composta pelo produto final. Por fim, é aquecida no TC-12 por vapor superaquecido.

A corrente em condições de reação entra no reator tubular PFR-100, no qual a conversão de 96% foi atingida. Conversões maiores exigiam reatores de dimensões muito elevadas, indicando que, para a temperatura utilizada, a conversão de equilíbrio está próxima de 96%. Após o PFR-100, foi inserido um reator de conversão CRV-101, apenas como recurso de simulação, para converter todo o óleo remanescente da primeira etapa em FAME e glicerol. A conversão foi ajustada pelo comprimento do reator, através da função ADJ-7, e ambos os reatores foram mantidos isotérmicos pelas funções ADJ-8 e ADJ-12. O calor considerado no dimensionamento do reator foi a soma do calor das duas reações. A corrente “37*”, que deixa o reator, é composta, portanto, de FAME, metanol em excesso, água, glicerol e restos de triacetina e ácidos graxos.

Figura 4.5. Fluxograma de processo para etapa de esterificação supercrítica da Rota 2. A integração dos trocadores de calor está detalhada em destaque.



A corrente que deixa o reator é despressurizada até 200 kPa por uma válvula de alívio, por conter fase líquida, e, depois, resfriada no trocador de calor TC-10 até 100 °C, para entrar na coluna ColAtm-4 para remoção de metanol. Não foi possível a utilização de *flash* para remover apenas metanol – o vapor no topo ainda continha quantidades consideráveis de contaminantes –, de forma que toda a remoção do excesso para o reciclo é realizado na coluna.

A coluna ColAtm-4 opera com 9 estágios teóricos, razão de refluxo igual a 8,2 e carga no sexto estágio, com 130, 160 e 190 kPa de pressão no condensador, topo e fundo, respectivamente. A separação do metanol foi mais penosa que para os outros reagentes, talvez devido à grande variedade de componentes na corrente, o que demonstra a complexidade maior desta rota. O pacote termodinâmico NRTL se mostrou mais convincente nesta separação, por isso foi adotado em todos os estágios. Foi possível remover metanol puro no topo (99,95% em massa) para reciclo, mas algum resquício do reagente ficou presente no fundo, compondo 3,2% de sua massa.

A corrente de metanol é despressurizada de volta à pressão ambiente e posteriormente resfriada até 25 °C no trocador TC-13, por amônia. A corrente é reciclada de volta ao misturador MIX-102.

O produto de fundo, composto majoritariamente por FAME (83,50% em massa), possui duas fases líquidas, segundo o simulador. A fase aquosa contém, principalmente, água (73,7% em massa) e glicerol (12,6% em massa), e não contém FAME, ou seja, não há perda de produto. A corrente proveniente desta fase foi considerada efluente. As duas fases são separadas no decantador V-103.

A corrente rica em FAME, “44”, é então aquecida por vapor saturado no trocador TC-14, para que a temperatura fique mais próxima do estágio de carga da coluna de tratamento final, ColVác-1. Novamente, o vácuo é utilizado para evitar altas temperaturas no fundo da coluna, de onde o produto é retirado – as pressões aplicadas na coluna foram de 10 kPa no condensador, 20 kPa no topo e 30 kPa no fundo. A coluna tem 5 estágios teóricos, com carga no segundo, e razão de refluxo de operação igual a 7. Nesta coluna, também foi utilizado o pacote termodinâmico NRTL.

A corrente de topo, mistura de água, glicerol, triacetina, FAME, ácidos graxos e metanol, foi considerada efluente. O produto de fundo é o produto final, biodiesel. Contudo, o produto ainda contém ácidos graxos em quantidade elevadas. Assim sendo, duas especificações não puderam ser atendidas: o teor mássico de éster,

embora por pouco, que se encontrou em 96,4%, e a acidez, que se encontra muito acima do limite – 3,6% em massa de ácido graxo. A remoção dos ácidos graxos não foi viável, visto que ambos os componentes solubilizam na mesma fase em lavagens e possuem pontos de ebulições muito próximos (diferem em apenas um pouco menos de 13 °C, a pressão atmosférica, como consta na Tabela 3.3).

Assim, a corrente final do produto é pressurizada pela bomba Pump-5 e resfriada até condições ambientes, primeiro no trocador TC-11, aquecendo a corrente de entrada do reator supercrítico, e, por fim, no trocador TC-15, por água.

4.3 – Rota 3: Reação com dimetil carbonato

O fluxograma para o processo da Rota 3, apresentado na Figura 4.6 para os cenários 1 e 3 e na Figura 4.7 para os cenários 2 e 4, é tão simples quanto o da Rota 1. Primeiramente, as correntes de entrada do dimetil carbonato e do óleo, “DMC” e “Óleo”, respectivamente, são misturadas no misturador MIX-100. A razão molar da corrente resultante, 40:1, foi atingida pelo ajuste da vazão molar de dimetil carbonato através da função ADJ-RazãoMolar.

A corrente que deixa o misturador, “1”, é pressurizada até 15 MPa na bomba Pump-1. Em seguida, é aquecida até 325 °C, temperatura escolhida para reação, por uma bateria de três trocadores de calor. No primeiro, TC-1, a corrente troca calor com a corrente de reciclo de DMC, sendo aquecida; no segundo TC-2, é aquecida pela corrente que deixa o reator, após a despressurização. Por fim, é aquecida por vapor superaquecido no trocador TC-3 até a temperatura de reação. Nos fluxogramas, os trocadores TC-1 e TC-2 estão representados de forma simplificada, através de *heaters* e *coolers* com a mesma corrente de calor.

A reação supercrítica ocorre no reator tubular PFR-100. A conversão é ajustada através da função ADJ-Rendimento, variando o comprimento do reator. Como já indicado, a conversão indicada por Rathore *et al.* (2014) foi de 99% para os cenários 1 e 2, e 95% para os cenários 2 e 3. O reator foi mantido isotérmico ajustando o calor retirado do equipamento, que assumiu valor negativo por ser uma reação endotérmica, através da função ADJ-RIsot.

A corrente que deixa o reator, no estado vapor, é despressurizada até 200 kPa pela turbina K-100 para geração de energia. Em seguida, é resfriada no trocador de

calor TC-2, ao aquecer a corrente que entra no reator, até que a fase vapor resultante seja pura em dimetil carbonato (>99% em massa). As fases líquida e vapor da corrente “6”, que deixa TC-2, são separadas no *flash* V-100, utilizado para reduzir o tamanho da coluna subsequente.

A corrente líquida que deixa o *flash* V-100, “8”, é introduzida no 2º estágio da coluna atmosférica ColAtm-1, que tem por objetivo remover todo o excesso de dimetil carbonato. A coluna possui 5 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 1,5, em todos os cenários. A queda de pressão na coluna é tal que o condensador opera a 130 kPa, e, o topo e o fundo, 160 e 190 kPa, respectivamente. A coluna remove dimetil carbonato puro (>99,7%) no topo e gera um produto de fundo isento (<0,01% em massa) do reagente, contendo apenas FAME, dicarbonato de glicerol e óleo não reagido.

A corrente contendo os produtos, “10”, segue para a purificação, que é a única diferença entre os cenários: nos cenários 1 e 3, os produtos são purificados em duas colunas, para remoção do subproduto e do óleo; já nos cenários 2 e 4, apenas uma coluna é utilizada, para remoção do óleo. Como o dicarbonato de glicerol reduz a densidade do biodiesel, seu uso pôde ser integral quando incorporado ao combustível.

A corrente de topo, “9”, é misturada ao vapor que deixa o *flash* V-100 no misturador MIX-101. A corrente resultante é despressurizada de volta à pressão atmosférica e resfriada em dois trocadores de calor: primeiro no TC-1, para aquecer a corrente dos reagentes, até a temperatura permitida pela temperatura mínima de *approach*; em seguida, no trocador TC-4 por a amônia, no qual atinge 25 °C e é reciclada ao entrar no misturador MIX-100.

Nos cenários 1 e 3, o dicarbonato de glicerol é removido na coluna a vácuo ColVác-1, na qual a corrente “10” entra no segundo estágio. Nos dois cenários, a corrente possui 3 estágios teóricos, mas com razão de refluxo igual a 1 no cenário 1 e igual a 3 no cenário 3. O vácuo aplicado é de 10 kPa no condensador, 15 no topo e 20 kPa no fundo da coluna. O dicarbonato obtido no topo possui 98% de pureza em massa, e o produto de fundo é isento do subproduto.

O produto de topo é pressurizado de volta à pressão atmosférica pela bomba Pump-2, e resfriado até a temperatura ambiente pelo trocador de calor TC-5, utilizando água como utilidades e gerando a corrente de saída “Dicarbonato de glicerol”, subproduto do processo.

Figura 4.6. Fluxograma de processo para rota 3, cenários 1 e 3

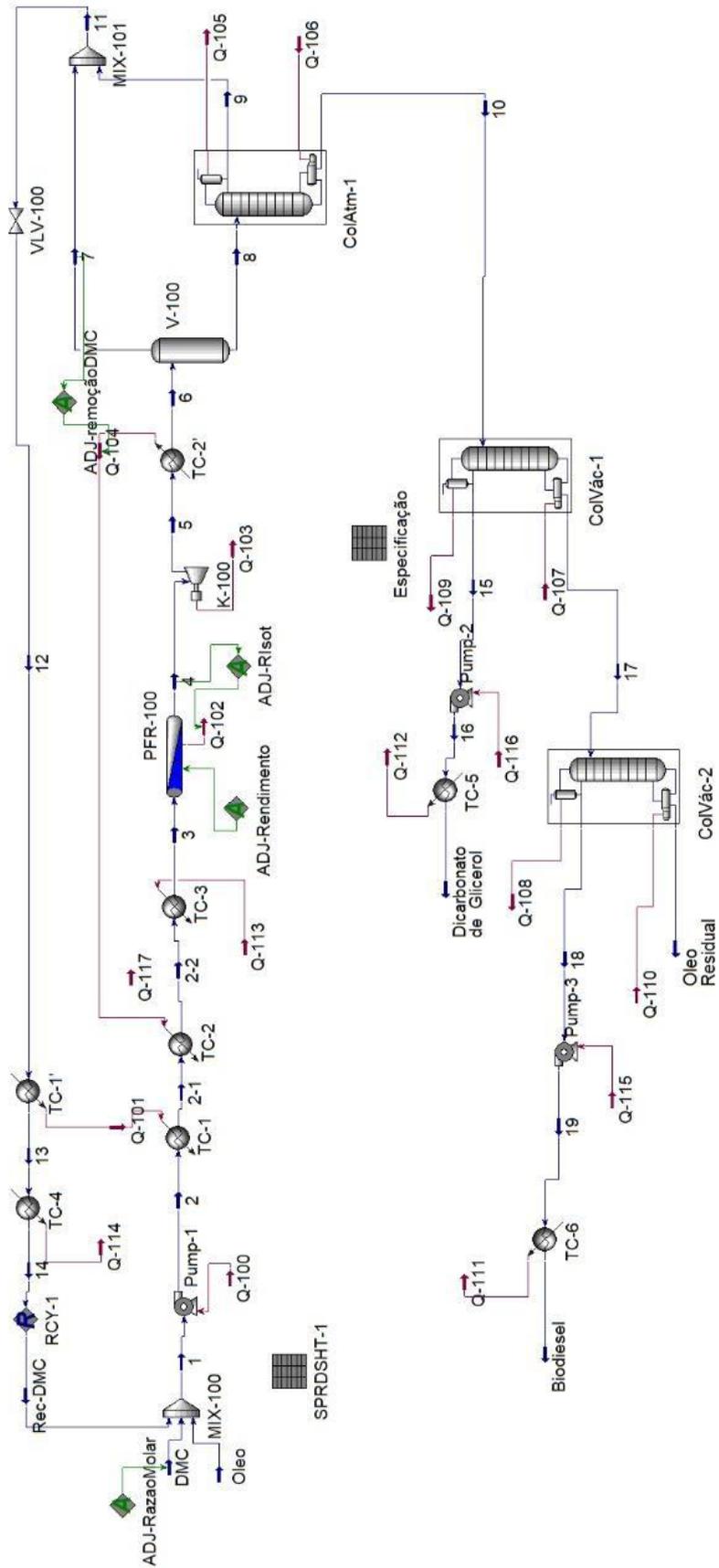
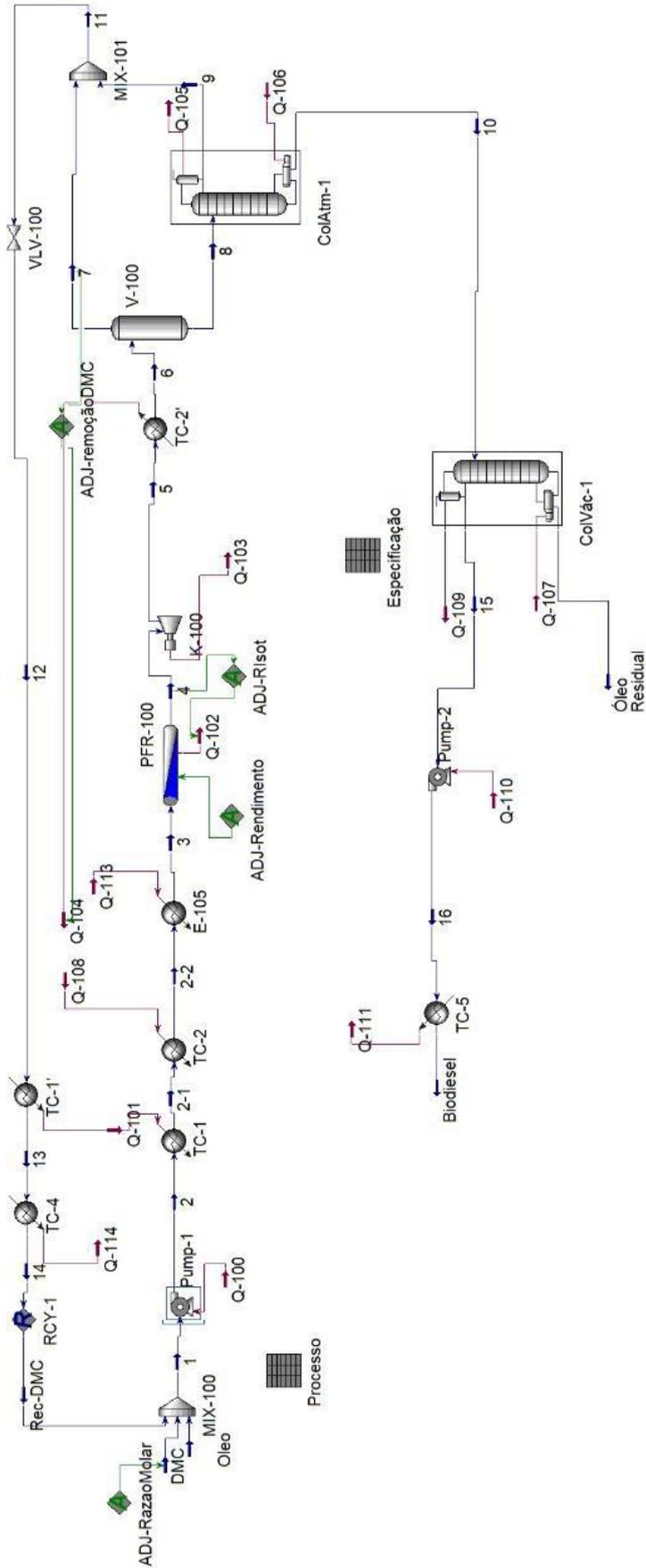


Figura 4.7. Fluxograma de processo para rota 3, cenários 2 e 4



O produto de fundo segue para a segunda coluna de vácuo, ColVác-2, que remove o óleo até que o nível fique dentro das especificações da ANP. A coluna também possui 3 estágios, com carga no segundo, mas cada cenário com razão de refluxo diferente: 3 para o cenário 1 e 2 para o cenário 3. O vácuo aplicado é de 10 kPa no condensador, 14,5 no topo e 19 kPa no fundo da coluna. O fundo da coluna ColVác-2 apresentou altas temperaturas, ao redor de 350 °C, arriscando degradar termicamente o produto.

O produto de fundo foi considerado efluente de processo. O produto de topo foi pressurizado de volta à pressão atmosférica pela bomba Pump-3, e resfriado à temperatura ambiente no trocador por água TC-6, resultando em biodiesel dentro da especificação.

No caso dos cenários 2 e 4, a corrente “10” segue direto para coluna a vácuo que remove o óleo residual no fundo, aqui denominada ColVác-1. A coluna possui 3 estágios teóricos no cenário 2, com carga no primeiro, e 5 no cenário 4, com carga no segundo; ambas operam com razão de refluxo igual a 2. O maior número de pratos no cenário 4 pode ser explicado pela quantidade maior de óleo residual, devido à menor conversão. O vácuo utilizado foi de 10 kPa no condensador, e 15 e 20 kPa no topo e fundo da coluna, respectivamente. No cenário 4, a corrente de fundo da coluna atingiu temperaturas muito altas - 411 °C, podendo afetar a qualidade do combustível por degradação térmica.

De forma similar que para os outros cenários, a corrente de fundo foi considerada efluente de processo, enquanto o condensado foi pressurizado a pressão atmosférica, aqui, pela bomba Pump-2, e resfriado até a temperatura ambiente, aqui, pelo trocador TC-5. O produto final só não se enquadra na especificação no teor de éster, devido à mistura com o subproduto.

CAPÍTULO 5 – DIMENSIONAMENTO DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS

Os principais equipamentos dos processos descritos no capítulo anterior – reatores, colunas de destilação, trocadores de calor e vasos – foram dimensionados utilizando parâmetros retirados diretamente do simulador. O presente capítulo apresenta a metodologia de dimensionamento de cada um deles. As dimensões e principais propriedades e informações estão disponíveis no Anexo 2. Com relação ao material utilizado para os equipamentos, aço inox foi utilizado apenas na Rota 2, até a coluna ColAtm-1, devido à presença do ácido acético concentrado. Como a remoção deste é realizada na coluna, os equipamentos subsequentes, assim como os equipamentos das outras duas rotas, foram considerados de aço carbono.

5.1 – Reatores

Os reatores no presente trabalho são todos tubulares, do tipo PFR. Para dimensionamento dos reatores de interesterificação (Rota 1), esterificação (Rota 2) e reação com dimetil carbonato (Rota 3), o volume utilizado foi o calculado pelo simulador, visto que os modelos cinéticos foram alimentados no programa para tal propósito, discutido no capítulo 3. As dimensões do reator foram obtidas a partir das recomendações de Seider, Seader e Lewin (2003), de que a razão entre o comprimento e o diâmetro deve ser próxima a 3.

Para o único reator subcrítico, no qual o óleo reage com ácido acético na segunda rota, este método não pode ser utilizado, visto que não há modelos cinéticos confiáveis disponíveis na revisão bibliográfica. Desta forma, o volume do reator PFR foi obtido a partir do tempo de residência utilizado por Saka *et al.* (2010), como discutido na Seção 3.5.2. Como os autores aplicaram um tempo de residência de 30 minutos para obter 91% de rendimento de ácido graxo após a lavagem, o volume foi obtido através da Equação 5.1:

$$V = \frac{v}{t} \quad (5.1)$$

em que V é o volume do reator, em m^3 , v é a vazão volumétrica, em m^3/h , e t é o tempo de residência, em horas. Considerando que, nesta reação, o meio reacional é líquido,

a vazão volumétrica pouco deve variar ao longo do reator. Desta forma, foi introduzido na fórmula o valor médio entre as vazões volumétricas de entrada e saída do equipamento.

Para manter o reator isotérmico, foram utilizadas camisa e utilidades (quente ou fria). O cálculo da vazão de utilidade necessária foi realizado da mesma forma que para os trocadores de calor, exposto na Seção 5.5.

5.2 – Colunas de destilação

As colunas de destilação atmosféricas e a vácuo foram consideradas como de recheio. O método para dimensionamento utilizado foi o método de Leva, da mesma forma que no trabalho de Young *et al.* (2015b). O diâmetro da coluna foi calculado pela Equação 5.2, a partir da velocidade de *flooding* (SEIDER, SEADER e LEWIN, 2003):

$$D = \sqrt{\frac{4G}{fU_f\pi\rho_G}} \quad (5.2)$$

em que: D é o diâmetro (ft);

G é a vazão da fase vapor (kg/s);

f é um fator empírico, aqui assumido como 0,7;

U_f é a velocidade de *flooding* (ft/s);

ρ_G é a densidade da fase vapor (kg/ft³).

Embora, de forma rigorosa, o diâmetro de cada estágio deva ser calculado individualmente, o diâmetro da coluna foi obtido pela média entre o diâmetro do topo, meio e fundo da coluna. Em colunas com número par de estágios, o diâmetro do meio foi calculado utilizando a média das propriedades dos pratos centrais. A velocidade de *flooding*, U_f , foi obtida através das Equações 5.3 a 5.7, explícitas a seguir:

$$F_{LG} = \frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

$$Y = \exp[-3.7121 - 1.0371\ln(F_{LG}) - 0.1501\ln(F_{LG})^2 - 0.007544\ln(F_{LG})^3] \quad (5.4)$$

$$Y = \frac{U_f^2 F_P}{g} \left(\frac{\rho_G}{\rho_{H_2O(l)}} \right) f\{\rho_L\} f\{\mu_L\} \quad (5.5)$$

$$f\{\rho_L\} = 0.8787 + 2.6776 \left(\frac{\rho_{H_2O(l)}}{\rho_L} \right) - 0.6313 \left(\frac{\rho_{H_2O(l)}}{\rho_L} \right)^2 \quad (5.6)$$

$$f\{\mu_L\} = 0.96 \mu_L^{0.19} \quad (5.7)$$

em que: F_{LG} é o parâmetro de razão de vazão (adimensional);

L é vazão mássica da fase líquida (kg/s);

ρ_G é a densidade da fase líquida (kg/ft³);

F_P é o fator de empacotamento, que depende do diâmetro e tipo do recheio utilizado (ft²/ft³);

g é aceleração da gravidade (32.2 ft/s²);

$\rho_{H_2O(l)}$ é a densidade da água líquida (1000 kg/m³);

μ_L é a viscosidade da fase líquida (cP).

Em todas as colunas, foram utilizados anéis de Pall de metal como recheio. Já o seu diâmetro foi determinado a partir do diâmetro da coluna calculado, pois Seader *et al.* (2003) sugerem que o diâmetro da coluna seja pelo menos de 10 vezes o valor do diâmetro do recheio, mas próximo de 30 vezes o seu valor. Assim, foram utilizados anéis de diâmetro de 1 in, cujo F_P é de 56 ft²/ft³, 1,5 in, com F_P de 29 ft²/ft³, ou de 2 in, com F_P de 27 ft²/ft³, a depender do diâmetro da coluna (SEADER, SEIDER e LEWIN, 2003).

Já o cálculo da altura da coluna foi realizado a partir da altura equivalente de prato teórico (HETP – *Height Equivalent to a Theoretical Plate*, em inglês). O HETP das colunas foi obtido através das fórmulas empíricas sugeridas por Seader *et al.* (2003), para colunas atmosféricas (Equação 5.8) e para colunas a vácuo (Equação 5.9):

$$HETP = 1,5 D_p \quad (5.8)$$

$$HETP = 1,5 D_p + 0,5 \quad (5.9)$$

em que D_p é o diâmetro nominal do recheio utilizado. A altura do volume de recheio foi obtida ao multiplicar a HETP pelo número de estágios da coluna, determinado pelo número de estágios fornecidos pelo simulador, considerando eficiência de 70%. A altura total da torre da coluna é a soma da altura do volume de recheio, mais três quartos do diâmetro para o condensador e um diâmetro para o refeedor. Já o condensador e o refeedor foram dimensionados como trocadores de calor, em metodologia descrita mais adiante na Seção 5.5.

5.3 – Vasos de *flash*

Os vasos de *flash* foram dimensionados segundo método descrito por Towler e Sinnott (2012). O diâmetro do equipamento deve ser tal que a velocidade da fase vapor reduza a um valor inferior à velocidade de assentamento das partículas da fase líquida, que pode ser determinada pela Equação 5.10. Assim, o diâmetro deve ser o obtido através da Equação 5.11.

$$u_s = 0.07 \left[\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G} \right]^2 \quad (5.10)$$

$$D = \sqrt{\frac{4V}{\pi u_s}} \quad (5.11)$$

em que: u_s é a velocidade de assentamento do líquido (m/s);

ρ_L é a densidade da fase líquida (kg/m³);

ρ_G é a densidade da fase vapor (kg/m³);

V é vazão volumétrica da fase vapor (m³/s).

Os valores para vazão e densidade das fases foram retirados do simulador. Para o cálculo da altura, primeiro é determinado que, acima da entrada da alimentação, é necessária uma altura igual ao diâmetro, com um mínimo de 1 metro. Além disso, o nível do líquido residente no vaso é tal que o tempo de residência da fase líquida seja igual a 10 minutos, logo a altura do líquido residente no vaso é obtido

a partir da vazão de saída da fase líquida e do diâmetro calculado. Por fim, um espaço de metade do diâmetro, com um mínimo de 0,6 metros, é requisitado entre o líquido residente e a entrada da alimentação. Assim, o valor final da altura é a soma do nível do líquido residente e 1,5 vezes o valor do diâmetro calculado, com um mínimo de 1,6 metros.

5.4 – Sistemas de Lavagem

Cada unidade de lavagem, representada nos fluxogramas por um separador trifásico, foi dimensionada como um misturador seguido de um decantador. Na Rota 2, o decantador presente após a remoção do metanol foi dimensionado da mesma forma que os decantadores do sistema de lavagem.

Os misturadores foram dimensionados com um volume tal que o tempo de residência fosse de 5 minutos, obtido através da soma das vazões volumétricas de entrada, com 30% de *head space*. A relação entre o diâmetro e a altura utilizada foi 1:1. Estes parâmetros são recomendação de Seader, Seider e Lewin (2003).

Os decantadores foram projetados em configuração horizontal, de forma que a razão entre o comprimento e o diâmetro fosse 4. A área de desacoplamento foi calculada para prover 1 ft² para cada 5 gal/min de alimentação, segundo recomendação de Seader, Seider e Lewin (2003), considerando que o líquido ocupasse metade do vaso.

5.5 – Trocadores de calor

Os trocadores de calor com área de troca térmica superior a 200 ft² foram dimensionados como de casco e tubo de cabeça flutuante, já os de área menor que este valor foram dimensionados como de duplo-tubo, como sugerido por Seader, Seider e Lewin (2003).

Para o cálculo preliminar do custo dos trocadores, apenas a área de troca térmica é necessária, que pode ser obtida através da Equação 5.12.

$$Q = U \times A_T \times \Delta T_{LM} \quad (5.12)$$

em que: Q é o calor de troca térmica, retirado do simulador;

U é o coeficiente global de transferência de calor;

A_T é a área de troca térmica;

ΔT_{LM} é a média logarítmica da diferença das temperaturas.

Os valores dos coeficientes globais de transferência de calor, que dependem do material envolvido e do equipamento utilizado, foram escolhidos com base na coletânea exposta por Seader, Seider e Lewin (2003), que reuniram valores para diversos dados experimentais de diversos autores. Os valores utilizados em cada equipamento (trocadores de calor, condensadores, revedores e camisa de reatores) estão explícitos no Anexo 2.

As utilidades utilizadas foram as mesmas que Young *et al.* (2015a). Para aquecimento, vapor saturado a 400 psi e 229,2 °C foi utilizado, cujo calor latente é 1.815.694,4 J/kg. Para temperaturas mais altas, foi utilizado vapor superaquecido a 27000 kPa e 500 °C, cuja capacidade térmica é de 2,2445 kJ/(kg°C), aproximadamente. A temperatura de saída do vapor superaquecido depende da temperatura de entrada da corrente fria, respeitando a temperatura mínima de *approach* de 30 °C para esta faixa de temperatura, como recomendado por Seider, Seader e Lewin (2003). Para resfriamento, foi utilizada água comum, entrando a 25 °C e saindo a 35 °C, que possui capacidade térmica de aproximadamente 4,1805 kJ/(kg°C). Quando houve a necessidade de resfriamento abaixo de 35 °C (a temperatura mínima de *approach* para esta faixa de temperatura é de 10 °C, segundo Seider, Seader e Lewin (2003)), foi utilizada amônia, entrando a 1,111 °C e saindo a 11,111 °C, com uma capacidade térmica de 2,0775 kJ/(kg°C). O cálculo da vazão de utilidades utilizada foi realizado a partir da carga térmica do trocador, da capacidade térmica de cada utilidade e da variação de temperatura da utilidade, segundo Equação 5.13. Para a vazão do vapor saturado, foi utilizada a Equação 5.14.

$$F = \frac{Q}{C_p \Delta T} \quad (5.13)$$

$$F = Q/h \quad (5.14)$$

em que: F é a vazão de utilidades (kg/h);

Q é a carga térmica do trocador (kJ/h);

C_p é a capacidade térmica da utilidade (kJ/(kg°C));

ΔT é a diferença de temperatura da utilidade (°C);

h é o calor latente de vaporização da utilidade (kJ/kg).

CAPÍTULO 6 – ANÁLISE DE INVESTIMENTO, CUSTOS E LUCRO DOS PROCESSOS

A análise realizada neste trabalho é similar à realizada por Young *et al.* (2015b), que, embora não seja um método preciso de avaliar economicamente os processos descritos, se propõe a avaliar a oportunidade de produção de biodiesel a partir das rotas alternativas. O método se baseia na criação de fluxogramas de processo, no dimensionamento dos equipamentos e na dedução de investimentos, custos e receitas relacionados à produção. Com estes dados, é possível analisar a lucratividade preliminar de cada cenário.

Os custos e receitas dos processos foram analisados para um fator de produção de 330 dias no ano, totalizando 7920 h/ano, assim como no trabalho de Young *et al.* (2015b). Foi considerado o cenário econômico do segundo semestre de 2019. Os preços utilizados para reagentes, produtos, utilidades e outros componentes envolvidos estão dispostos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Preço dos reagentes, produtos e outros componentes dos processos (US\$/kg).

Matérias-primas e produtos	Preço	Utilidades e outros componentes	Preço
Óleo	0,655	Vapor superaquecido	0,0100
Metil Acetato	0,553	Vapor saturado	0,0015
Ácido acético glacial	0,657	Água de resfriamento	0,0001
Metanol	0,313	Amônia	0,0005
Dimetil carbonato	0,720	Eletricidade (US\$/kWh)	0,1157
Biodiesel (US\$/m ³)	721,7	Disposição de Efluentes	0,15
Triacetina	2,142	Água de processo	0,00005
Dicarbonato de glicerol	6,000		

O preço para o óleo foi retirado do COMEX STAT, obtido pela razão entre o valor *f.o.b* de importação de óleo de soja, em dólares americanos, e o valor de quilograma líquido de importação, para 2019. O COMEX STAT é o portal de acesso à estatística de comércio exterior do Brasil, disponibilizado pelo Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. O preço foi analisado para o óleo de soja bruto, mesmo degomado, visto que o óleo de canola ou colza não consta na base de dados. Esta

fonte para o preço do óleo, vista às outras possibilidades, como pesquisa de fornecedores pela internet, se mostrou a mais confiável (COMEX STAT, 2020). De forma similar, foram obtidos os preços para o metanol e para a triacetina, sendo que para esta última foram utilizados os dados de exportação, visto que se trata de um subproduto.

As outras moléculas mencionadas não puderam ter seus preços retirados do COMEX STAT, ou por não estarem incluídas na base de dados, ou, no caso do ácido acético, por não haver na base de dados especificação da concentração do ácido, que deve ser glacial, como utilizado na simulação e por Saka *et al.* (2010). Assim, os preços *f.o.b.* foram buscados diretamente de fornecedores, pela internet. A busca utilizou como critério a comercialização dos componentes em grau industrial, apenas por fornecedores que negociavam por tonelada. O preço indicado na Tabela 6.1 é a média dos preços encontrados.

Para o metil acetato, foram encontrados como fornecedores o Haihang Industry, a SimagChem Corp e Jiangsu XiangCang Hongrun Trade co; para o ácido acético glacial, foram encontrados Jinzhou city jinchangsheng chemical co., Shandong Enno New Material co. e Shandong Enno New Material co; e para o dimetil carbonato, Jiangsu XiangCang Hongrun Trade co., Dongying Paite Chemical Co. e Taian Health Chemical. Os acessos às páginas destes fornecedores ocorreram em 3 de janeiro de 2020.

Fornecedores para o dicarbonato de glicerol não foram encontrados. A solução encontrada foi a procura pelo carbonato de glicerol, que deriva do dicarbonato de glicerol, como discutido no Capítulo 2. Foram procuradas condições em que esta conversão ocorresse para que esta fosse simulada, mas não foram encontradas. Mesmo para o carbonato de glicerol, apenas um fornecedor foi encontrado - Anhui Mensenbao Chemical Co.

O preço para o biodiesel foi obtido a partir da média dos preços negociados nos leilões de biodiesel entre setembro e dezembro de 2019 – 68º leilão, 68º leilão complementar e 69º leilão. Este período foi escolhido pois o 68º leilão foi o primeiro depois que a mistura obrigatória de 11% do biodiesel no diesel entrou em vigor, o que gerou uma alta notável nos preços negociados, quando comparados com os outros leilões do ano de 2019 (ANP, 2020). A conversão monetária do real para o dólar americano foi realizada utilizando a cotação do dólar para 06 de janeiro: R\$ 4,06.

O preço da eletricidade foi obtido pela tarifa divulgada pela ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica – para o setor industrial, em junho de 2019 (tarifa mais recente divulgada) (ANEEL, 2020). A conversão monetária foi realizada utilizando a mesma cotação para o dólar. O custo para utilidades, água de processo e tratamento de efluentes foram retirados de Young *et al.* (2015a).

6.1 – Investimento

O cálculo para investimento foi realizado segundo o Método de Lang, descrito por Seader, Seider e Lewin (2003). Os autores indicam uma precisão aproximada de 35% para estimativa do custo de investimento de uma planta de processamento químico. A estimativa é realizada, primeiro, pela listagem de todos os equipamentos principais do processo, assim como suas dimensões, material de construção e temperatura e pressão de *design*. Tais informações, quando relevantes, estão disponíveis no Anexo 2. Em seguida, o custo *f.o.b* de cada um destes equipamentos é estimado segundo correlações empíricas, fornecidas por Seader, Seider e Lewin (2003) e corrigidos segundo os PCI – *Plant Cost Index*, do ano base e do ano de projeto, obtendo assim, o custo total dos principais equipamentos. O investimento fixo é, então, calculado multiplicando o custo obtido por dois fatores: o primeiro, de valor 1,05, está relacionado ao custo de transporte dos equipamentos; o segundo, chamado fator de Lang, está relacionado a outros custos fixos iniciais, como aquisição de terreno, custo de instalação, custo com automação e controle, rede elétrica e taxas (Seader, Seider e Lewin, 2003). O método de Lang pode ser resumido pela Equação 6.1.

$$I_F = 1,05 \times f_L \times \sum_i \left(\frac{PCI}{PCI_b} \right) C_i \quad (6.1)$$

em que: I_F é o investimento fixo;

f_L é o fator de Lang;

PCI é o *Plant Cost Index* do ano de projeto;

PCI_b é o *Plant Cost Index* do ano base;

C_i é o custo do equipamento i .

Os custos dos equipamentos foram obtidos por equações empíricas disponibilizadas por Seader, Seider e Lewin (2003), descritas ao decorrer do capítulo. O PCI do ano base (2000) utilizado pelos autores para estimativa dos custos é 394. Foi utilizado como PCI corrigido o índice relativo ao mês de setembro de 2019, 603,6 (CE, 2020). O fator de Lang utilizado foi o proposto por Peter e Timmerhaus (1963) de valor igual a 4,6 para plantas que operam apenas com fluidos, ainda sem considerar o capital de giro (Seader, Seider e Lewin, 2003).

6.1.1 – Custo das bombas

Três tipos de bombas foram utilizados nos processos, a depender da carga e potência associada: bomba centrífuga, bomba de engrenagem externa e bomba de pistão.

As bombas centrífugas, utilizadas principalmente nas correntes finais de obtenção do produto principal, tiveram seu custo (C_{BC}) calculado pela Equação 6.2 a seguir. Este tipo de bomba foi utilizado para faixa de vazão de 10 gpm até 5000 gpm, e carga entre 50 e 3200 ft.

$$C_{BC} = F_T F_M C_B \quad (6.2)$$

O fator F_T depende do tipo da bomba centrífuga. As bombas centrífugas utilizadas são de um estágio, orientação vertical e rotação de 3600 rpm, indicadas para operações com vazão entre 50 e 900 gpm, carga entre 50 e 400 ft, e potência de motor de até 75 Hp. Para este tipo de bomba, o fator F_T é igual a 1. O fator material, F_M , está ligado ao material utilizado na construção do equipamento. Para aço carbono, F_M é igual a 1,35; para aço inox, utilizado nos equipamentos da rota 2 até a ColAtm-1, é igual a 2. C_B é o custo base para a bomba, obtido através da Equação 6.3, e depende do fator de tamanho S , obtido pela Equação 6.4 e determinado pela vazão (Q) e pela carga (H) da bomba. A eficiência da bomba centrífuga, η_P , pode ser obtida pela Equação 6.5.

$$C_B = \exp \left[9,2951 - 0,6019 \ln(S) + 0,0519 (\ln(S))^2 \right] \quad (6.3)$$

$$S = Q(H)^{0.5} \quad (6.4)$$

$$\eta_p = -0,316 + 0,24015 \ln(Q) - 0,01199 (\ln(Q))^2 \quad (6.5)$$

Nos casos em que a carga da bomba foi menor que 50 ft, foi utilizada a bomba de engrenagem externa, aplicável a vazões entre 10 e 900 gpm. O fator de tamanho para este tipo de bomba é a própria vazão Q, utilizada na Equação 6.6 para cálculo do custo base, C_B . A partir de C_B é possível obter o custo da bomba, pela Equação 6.7. A eficiência para bombas de engrenagem externa, η_p , é de 80% para fluidos poucos viscosos. O fator material F_M é o mesmo que para a bomba centrífuga.

$$C_B = \exp \left[7,2744 + 0,1986 \ln(Q) + 0,0291 (\ln(Q))^2 \right] \quad (6.6)$$

$$C_{BG} = F_M C_B \quad (6.7)$$

Para pressurização das correntes até pressão supercrítica, a opção mais economicamente viável encontrada foi a utilização de bombas de pistão em série, pois estas admitem cargas de até 20000 ft, embora limitadas por uma potência de 200 Hp. A função de custo C_B depende da potência da bomba, P_b , explicitada pela Equação 6.8. A estimativa de P_b pode ser feita pela Equação 6.9, e depende da eficiência da bomba, η_p , que, para este tipo de bomba, pode ser assumida como 90%, além da carga H, vazão Q e densidade do líquido de entrada, ρ . O custo final é obtido pelo produto entre C_B e o fator material, que, para este tipo de bomba, é 1,5 para aço carbono e 2,20 para aço inox, como mostra a Equação 6.10.

$$C_B = \exp \left[7,3883 + 0,26986 \ln(P_b) + 0,06718 (\ln(P_b))^2 \right] \quad (6.8)$$

$$P_b = \frac{QH\rho}{33000\eta_p} \quad (6.9)$$

$$C_{BP} = F_M C_B \quad (6.10)$$

6.1.2 – Custo dos motores elétricos

Cada bomba está associada a um motor elétrico, que tem um custo próprio. Além dos motores associados às bombas, ainda há os motores associados aos agitadores dos misturadores do sistema de lavagem.

O fator de tamanho associado à função de custo base de um motor elétrico é a sua potência requerida, P_C , que pode ser obtida pela razão entre a potência da bomba, P_b (calculada pela Equação 6.9), e a eficiência do motor, η_M , como mostra a Equação 6.11. A eficiência do motor é função de P_b , como mostra a Equação 6.12, que é válida na faixa de 1 a 1500 Hp para P_b . A função para o custo base do motor elétrico está exposta na Equação 6.13, aplicada a uma faixa de 1 a 700 Hp.

$$P_C = P_b / \eta_M \quad (6.11)$$

$$\eta_M = 0,8 + 0,0319 \ln(P_b) - 0,00182 (\ln(P_b))^2 \quad (6.12)$$

$$C_B = \exp [5,4866 + 0,13141 \ln(P_C) + 0,053255 (\ln(P_C))^2 + 0,028628 (\ln(P_C))^3 - 0,0035549 (\ln(P_C))^4] \quad (6.13)$$

O valor final para o motor elétrico é obtido pelo produto do custo base com o fator F_T , relativo ao tipo de motor. Para este trabalho, foi escolhido motor a prova de explosões, que opera entre 1 e 250 Hp, devido à natureza inflamável de produtos e reagentes. Para tal equipamento, o fator F_T tem valor igual a 1,8.

6.1.3 – Custo dos expansores

O custo dos expansores para despressurização da corrente gasosa que deixa o reator, nas Rotas 1 e 3, é diretamente calculado pela potência, P . Como os autores, não forneceram função para cálculo desta potência, foi utilizado valor fornecido pelo simulador. A Equação 6.14 indica o custo do equipamento.

$$C_T = 420 \times P^{0,81} \quad (6.14)$$

6.1.4 – Custo dos trocadores de calor

O custo dos trocadores de calor tipo casco e tubo pode ser descrito a partir das Equações 6.15, que fornece o custo base, e 6.16, que fornece o custo final do equipamento, C_{TC} . Na Equação 6.15, o fator de tamanho A_T é a área de troca térmica, em ft^2 .

$$C_B = \exp \left[11,667 - 0,8709 \ln(A_T) + 0,09005 (\ln(A_T))^2 \right] \quad (6.15)$$

$$C_{TC} = F_P F_M F_L C_B \quad (6.16)$$

Na Equação 6.16, o fator F_P é relativo ao ajuste devido a pressões maiores que 100 psig, e assume valor igual a 1 para pressões menores. Ele pode ser calculado segundo a Equação 6.17, na qual a pressão P está em psig.

$$F_P = 0,9803 + 0,018 \left(\frac{P}{100} \right) + 0,0017 \left(\frac{P}{100} \right)^2 \quad (6.17)$$

O fator F_M é relativo ao material utilizado no casco e no tubo, e pode ser obtido pela Equação 6.18. O fator depende da área A_T , em ft^2 , e dos parâmetros a e b , que variam de acordo com o material escolhido. O trocador de calor TC-1 da Rota 2 possui casco e tubo feitos de aço inox, pois as duas correntes são concentradas em ácido acético, possuindo a de valor igual a 2,7 e b igual a 0,07; os trocadores TC-2, TC-3 e TC-4, da Rota 2, possuem uma das correntes concentrada em ácido acético, posicionada nos tubos, por questões de segurança, logo os tubos são feitos de aço inox e o casco, de aço carbono. Para estes trocadores, a possui valor igual a 1,75 e b , 0,13. Todos os outros trocadores, ambos casco e tubos são feitos de aço carbono, e tanto a quanto b assumem valor zero.

$$F_M = a + \left(\frac{A_T}{100} \right)^b \quad (6.18)$$

Já F_L é um fator associado ao comprimento dos tubos. Neste trabalho, foram adotados comprimentos de 8 ft, cujo fator assume valor de 1,25.

Trocadores com área de troca térmica menores que 200 ft² foram projetados como trocadores de duplo-tubo. O custo base para este tipo de trocado é calculado pela Equação 6.19. A única correção necessária em alguns trocadores foi relacionada à pressão, a qual se deu pelo produto do custo base pelo fator F_P , calculado a partir da Equação 6.20 (em que P é a pressão, em psig), obtendo-se, assim, o custo final para este tipo de trocadores. A correção só se mostrou necessária em trocadores com pressão interna maior que 600 psig. Todos estes trocadores são feitos inteiramente de aço carbono.

$$C_B = \exp[7,1248 + 0,16 \ln(A_T)] \quad (6.19)$$

$$F_P = 0,8510 + 0,1292 \left(\frac{P}{600}\right) + 0,0198 \left(\frac{P}{600}\right)^2 \quad (6.20)$$

6.1.5 – Custo dos vasos de *flash*

Os vasos de *flash* dos processos tiveram seus custos estimados a partir das Equações 6.21 e 6.22. A Equação 6.21 é aplicável a vasos verticais e função do peso do vaso, W , em lb. Na equação 6.22, F_M é o fator material, que possui valor 1 para todos os vasos feitos de aço carbono, e valor 2,1 para o único *flash* de aço inox, o V-100, da rota 2. C_{PL} é o custo de escadas e plataformas, necessário para vasos verticais de diâmetro interno maior que 3 ft e alturas maiores que 12 ft, que pode ser calculado pela Equação 6.23.

$$C_W = \exp \left[6,775 + 0,18225 \ln(W) + 0,02297 (\ln(W))^2 \right] \quad (6.21)$$

$$C_{equip} = F_M C_V + C_{PL} \quad (6.22)$$

$$C_{PL} = 281,5 (D_i)^{0,73960} (L)^{0,70864} \quad (6.23)$$

O peso do vaso, W , pode ser obtido pela Equação 6.24.

$$W = \pi(D_i+t_s)(L+0,8D_i)t_s\rho \quad (6.24)$$

em que D_i é o diâmetro interno e L é a altura do vaso, ρ é a densidade do aço carbono, aqui 0,284 lb/in², e t_s é a espessura do vaso, que pode ser obtida pela equação 6.25.

$$t_s = \frac{P_d D_i}{2SE-1,2P_d} \quad (6.25)$$

em que P_d é a pressão de *design*, igual a 1,1 vez a pressão de operação. S é o máximo estresse permitido para o material, aqui admitido igual a 137500 psi. E é a eficiência de solda, aqui admitida 0,85 por conservadorismo. A espessura, contudo, possui um valor mínimo requerido ligado ao diâmetro do vaso, como indicado na Tabela 6.2. Além disso, é necessária a adição de um fator de 1/8 in para a espessura para cobrir efeitos de corrosão.

Tabela 6.213. Espessura mínima de vasos a depender do diâmetro

Diâmetro interno do vaso (ft)	Espessura mínima de parede (in)
Até 4	1/4
4-6	5/16
6-8	3/8
8-10	7/16
10-12	1/2

Para vasos que operam sob vácuo, como os vasos de *flash* de remoção do óleo da Rota 1, o cálculo da espessura ocorre por um processo diferente. Neste caso, a espessura pode ser obtida utilizando a Equação 6.26.

$$t_s = 1,3D_0 \left(\frac{P_d L}{E_M D_0} \right)^{0,4} + L(0,18D_i - 2,2) \times 10^{-5} - 0,19 \quad (6.26)$$

em que D_0 é o diâmetro interno do vaso e E_M é o módulo de elasticidade. Seader, Seider e Lewin (2003) forneceram uma tabela para determinação de E_M a partir da temperatura, da qual Young *et al.* (2015b) derivaram uma função para E_M , por

interpolação linear, a depender da maior temperatura de operação em °F. A função está descrita na Equação 6.27.

$$E_M = (30,4342 - 0,00629T) \times 10^6 \quad (6.27)$$

Por fim, o aparato para geração de vácuo pode ter seu custo estimado a partir da Equação 6.28, na qual G é a vazão mássica de vapor no ponto de maior vácuo, em lb/h, e P é a menor pressão do equipamento, em torr.

$$C_{vác} = 1,8 \times 1,33 \times \left(\frac{G}{P}\right)^{0,41} \quad (6.28)$$

6.1.6 – Custo de colunas de destilação

O cálculo do custo das colunas recheadas é semelhante ao cálculo para os vasos de *flash*. O custo do vaso, C_v , é obtido em função do peso, W , através da Equação 6.29 para torres verticais, e o custo de escadas e plataformas, C_{PL} , é obtido pela Equação 6.30. Contudo, a função para C_v para torres possui limite mínimo de W de 9000 lb, o que não foi alcançado em algumas colunas. Nesse caso, elas foram calculadas como vasos verticais, assim como os vasos de *flash*. O cálculo para W , assim como espessura e aparato de vácuo, foi realizado de forma idêntica aos vasos verticais.

$$C_{VT} = \exp \left[7,0374 + 0,18225 \ln(W) + 0,02297 (\ln(W))^2 \right] \quad (6.29)$$

$$C_{PL} = 237,1 (D_i)^{0,63313} (L)^{0,80161} \quad (6.30)$$

O custo para a coluna pode ser obtido pela Equação 6.31, utilizando os mesmos valores para F_M que para os vasos verticais. A única coluna construída em aço inox é a coluna ColAtm-1, da Rota 2, para remoção do ácido acético. A diferença entre a Equação 6.31 e a Equação 6.22 é a adição de duas parcelas: uma relativa ao custo do recheio, produto do volume recheado, V em ft³, e do custo do material utilizado,

C_{PK} em US\$/ft³; e outra relativa a distribuidores e redistribuidores de líquidos necessários para eficiente transferência de massa na coluna, C_{DR} .

$$C_{equip} = F_M C_V + C_{PL} + V C_{PK} + C_{DR} \quad (6.31)$$

Para anéis de Pall de aço carbono, o valor do recheio é de 39, 29 e 25 US\$/ft³ para anéis de 1, 1,5 e 2 in de diâmetro. Na ColAtm-1, foi utilizado anéis de aço inox de 2 in, cujo valor é de 87 US\$/ft³. Já distribuidores e redistribuidores devem ser utilizados em cada carga e a cada 20 ft da torre, e cada um custa 100 US\$/ft² de área transversal da coluna.

6.1.7 – Custo dos reatores PFR

Os reatores PFR foram equacionados como vasos horizontais, seguindo metodologia semelhante aos vasos de *flash*. O custo do vaso pode ser calculado pela Equação 6.32, e o das escadas e plataformas pela Equação 6.33.

$$C_{vh} = \exp \left[8,717 + 0,2330 \ln(W) + 0,04333 (\ln(W))^2 \right] \quad (6.32)$$

$$C_{PL} = 1,580(D_i)^{0,20294} \quad (6.33)$$

O cálculo para W , assim como o resto da metodologia, foi idêntico ao realizado para os *flashes*. Contudo, a Equação 6.32 possui um limite máximo para W de 920000 lb, e, devido ao tamanho dos reatores, a maioria deles tiveram o custo estimado como a soma de reatores paralelos idênticos – da Rota 1, nos cenários 1, 2 e 4 foram necessários 6 reatores, no cenário 3, 5 reatores, e, nos cenários 5 e 6, foram necessários 4 reatores; na Rota 2, o reator de hidrólise foi dimensionado como um único, enquanto o de esterificação foi dimensionado como 2 em paralelo; finalmente, da Rota 3, nos cenários 1 e 2 foram necessários 3 reatores e, nos outros dois cenários, dois reatores foram necessários. O cálculo para o custo total dos reatores foi realizado pela Equação 6.22.

6.1.8 – Custo do sistema de lavagem e decantador

Nos sistemas de lavagem, composto por misturadores e decantadores, os equipamentos foram equacionados de forma semelhante. Os misturadores foram considerados vasos verticais, e seus custos foram calculados com as Equações 6.21 a 6.25. Associados aos misturadores estão as turbinas dos agitadores e seus motores. A potência consumida pelas turbinas foi estimada em 5 Hp por 1000 galões de volume do meio, como sugerido para Seader, Seider e Lewin (2003) para meios líquidos bifásicos. Os preços das turbinas foram obtidos segundo a Equação 6.34. Os preços dos motores foram obtidos pelas Equações 6.11 a 6.13, usando a potência da turbina como P_b .

$$C_{\text{turb}} = 2850 (P_b)^{0,57} \quad (6.34)$$

Os decantadores foram considerados vasos horizontais e equacionados segundo as Equações 6.22, 6.24 e 6.32. Para os dois tipos de equipamento não foi considerado o custo de escadas e plataformas, devido ao seu tamanho, e o material utilizado foi o aço carbono.

6.2 – Custos de produção

A metodologia para avaliar os custos associados à produção neste trabalho é a mesma que a utilizada por Young *et al.* (2015a), e Zhang *et al.* (2003b) antes deles. O custo total de produção pode ser classificado em três tipos – custos diretos, custos indiretos e despesas gerais (TURTON *et al.*, 2009).

Os custos diretos envolvem os custos com a aquisição de matéria-prima, utilidades e insumos, custo de mão-de-obra, supervisão técnica, disposição de efluentes, manutenção, suprimentos operacionais, encargos de laboratórios e royalties. O custo com aquisição de matéria-prima, utilidades e insumos, e com disposição de efluentes são indicados na Tabela 6.1 e foram obtidos a partir das vazões mássicas retiradas do simulador, ou, no caso das utilidades, calculadas na etapa de dimensionamento, descrita no Capítulo 5. O custo com mão-de-obra é

estimado a partir do número de funcionários requeridos por turno, N_{OP} , que, por sua vez, é estimado pela Equação 6.35 (TURTON *et al.*, 2009).

$$N_{OP} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{NP})^{0,5} \quad (6.35)$$

em que P é o número de processos envolvendo transporte, remoção e controle de formação de sólidos, que, para os processos analisados, é igual a zero. Já N_{NP} é o número de equipamentos que não envolvem sólidos, ou seja, colunas, reatores, trocadores de calor e expansores. Bombas e vasos em geral, como vasos de *flash*, misturadores e decantadores não entram neste cálculo (TURTON *et al.*, 2009). O custo final para mão-de-obra é obtido multiplicando N_{OP} pelo salário-hora dos operários, aqui considerado igual a R\$ 20,00. Os demais custos diretos foram estimados por correlações mostradas nas tabelas do Anexo 3.

Os custos indiretos envolvem gastos com empacotamento e estocagem, pagamento de impostos e juros. Já as despesas gerais englobam a distribuição e venda dos produtos, custos administrativos e custos associados com P&D. As correlações para os custos indiretos e despesas gerais também estão disponíveis nas tabelas do Anexo 3.

6.3 – Critérios para avaliação econômica

Por se tratar de uma análise econômica preliminar, com intuito apenas de avaliar a lucratividade de uma oportunidade, foram avaliados indicadores simples como investimento total, lucro líquido anual, preço de equilíbrio para o biodiesel (para os cenários não lucrativos) e fração mínima comercializada dos subprodutos (para os cenários com lucro).

O investimento total é soma do investimento fixo, obtido pela Equação 6.1, e do capital de giro, que assume 15% do valor do primeiro. Já o lucro líquido, principal indicador desta análise, é obtido ao subtrair os custos anuais, descritos na Seção 6.2, da receita anual. A receita anual é obtida multiplicando a vazão de produção de biodiesel e do subproduto (triacetina ou dicarbonato de glicerol) pelos seus respectivos preços, disponíveis na Tabela 6.1, e o fator de produção, em h/ano.

Através do lucro líquido anual, é possível comparar os cenários quanto à atratividade econômica.

O preço de equilíbrio de biodiesel é obtido na manipulação do seu preço de venda até que o lucro líquido deixe de se tornar negativo. É um fator interessante pois pode indicar a discrepância entre a realidade do mercado e a que pode viabilizar o processo. Já a fração mínima de subproduto comercializada é obtida ao manipular a quantidade comercializada do subproduto, em relação ao total produzido, até que o lucro atinja valor nulo. A importância deste indicador está na própria justificativa do estudo das rotas alternativas – como os subprodutos de maior valor agregado que o próprio biodiesel têm grande papel na margem de lucro positiva, entender o quanto é necessário que sua produção seja absorvida pelo mercado é vital.

CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentadas as análises do dimensionamento e dos equipamentos e de indicadores econômicos, em busca de maior clareza sobre as vantagens e desvantagens de cada rota descrita.

7.1 – Dimensionamento e custo dos equipamentos

Nas Tabelas 7.1 a 7.3, estão disponíveis os custos dos equipamentos e a principais informações daqueles mais relevantes das Rotas 1, 2 e 3, respectivamente. Informações mais detalhadas sobre cada equipamento estão disponíveis no Anexo 2. As Figuras 7.1 a 7.3 mostram o custo relativo por tipo de equipamento para as Rotas 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 7.1. Custo e principais informações dos equipamentos dos processos da Rota 1

	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5	Cenário 6
Reator						
Volume (m ³)	392,01	392,01	331,30	364,02	236,72	217,82
Custo (US\$ x 10 ⁶)	7,82	7,82	6,60	7,29	4,75	4,39
Trocadores de Calor						
TC-1						
Área de troca térmica (m ²)	378,00	589,29	335,61	511,55	335,31	327,63
Custo (US\$ x 10 ³)	235,35	316,32	218,75	286,78	218,63	215,60
TC-2						
Área de troca térmica (m ²)	3.402,09	2.490,85	1.993,28	2.413,18	2.059,98	1.894,21
Custo (US\$ x 10 ³)	1.438,23	1.055,11	854,67	1.023,42	881,19	815,48
TC-3						
Área de troca térmica (m ²)	96,85	107,72	95,12	98,93	109,75	100,72
Custo (US\$ x 10 ³)	118,60	181,04	172,49	175,10	182,40	176,31
TC-4						
Área de troca térmica (m ²)	1,45	44,00	-	39,86	-	-
Custo (US\$ x 10 ³)	5,14	31,86	-	30,61	-	-
TC-5						
Área de troca térmica (m ²)	242,01	28,81	226,12	26,01	254,25	233,12
Custo (US\$ x 10 ³)	61,10	63,75	59,93	59,29	63,87	60,91
TC-6						
Área de troca térmica (m ²)	11,72	1,23	5,27	0,56	10,54	5,27
Custo (US\$ x 10 ³)	7,02	4,13	3,63	6,18	4,06	7,26
TC-7						
Área de troca térmica (m ²)	106,85	1,23	110,50	4,31	105,49	109,19
Custo (US\$ x 10 ³)	41,43	10,71	42,83	138,28	42,05	42,63

**Tabela 7.1. Custo e principais informações dos equipamentos dos processos da Rota 1
(continuação)**

	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5	Cenário 6
TC-8						
Área de troca térmica (m ²)	-	108,47	-	110,99	-	-
Custo (US\$ x 10 ³)	-	42,52	-	42,07	-	-
Custo total (US\$ x 10 ⁶)	1,91	1,71	1,35	1,76	1,39	1,32
Colunas						
ColAtm-1						
Dimensões (D x H) m	9,08 x 1,46	9,31 x 1,59	8,91 x 1,36	9,19 x 1,52	8,91 x 1,36	8,96 x 1,39
Custo Condensador (US\$ x 10 ³)	65,94	79,81	67,05	82,18	70,76	66,93
Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)	134,44	140,95	132,78	138,76	135,32	133,94
Custo Torre (US\$ x 10 ³)	100,09	110,12	79,06	104,85	76,64	81,19
Custo Final (US\$ x 10 ³)	300,47	330,87	278,89	325,79	282,71	282,05
ColVác-1						
Dimensões (D x H) m	13,8 x 1,79	13,5 x 1,66	10,3 x 1,13	12,6 x 1,12	13,4 x 1,57	10,2 x 1,05
Custo Condensador (US\$ x 10 ³)	49,42	49,41	29,08	36,15	47,16	36,15
Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)	125,10	120,99	10,22	10,17	119,03	10,20
Custo Torre (US\$ x 10 ³)	213,25	190,83	95,75	111,32	173,27	73,51
Custo Final (US\$ x 10 ³)	387,76	361,23	135,04	157,65	339,46	119,86
ColVác-2						
Dimensões (D x H) m	5,6 x 1,46	-	6,26 x 1,84	-	6,54 x 1,99	9,68 x 3,79
Custo Condensador (US\$ x 10 ³)	35,79	-	46,32	-	45,63	35,16
Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)	144,54	-	120,23	-	121,54	260,24
Custo Torre (US\$ x 10 ³)	61,32	-	102,90	-	117,35	362,72
Custo Final (US\$ x 10 ³)	241,65	-	269,45	-	284,52	658,13
Custo total (US\$ x 10 ³)	929,88	692,11	683,39	483,43	906,69	1.060,05
Flashes						
V-101						
Dimensões (D x H) m	5,19 x 8,05	5,32 x 8,27	5 x 7,77	5,05 x 7,88	5,38 x 8,32	5,12 x 7,95
Custo (US\$ x 10 ³)	187,45	194,43	178,24	181,26	196,86	184,38
V-102						
Dimensões (D x H) m	-	3,7 x 5,6	-	3,78 x 5,71	-	-
Custo (US\$ x 10 ³)	-	106,89	-	111,23	-	-
Custo total (US\$ x 10 ³)	187,45	301,32	178,24	292,49	196,86	184,38
Bombas e Expansores						
Pump-1						
Custo (US\$ x 10 ³)	121,43	131,71	114,55	122,06	128,32	119,04
Pump-2						
Custo (US\$ x 10 ³)	7,57	7,53	5,76	5,75	7,29	5,76
Pump-3						
Custo (US\$ x 10 ³)	4,83	4,83	4,83	4,84	4,82	4,82
K-101						
Custo (US\$ x 10 ³)	447,08	482,30	423,98	449,29	472,43	441,11
Custo Total (US\$ x 10 ³)	580,91	626,36	549,12	581,95	612,87	570,73
Custo Total de Equipamentos (US\$ x 10 ⁶)	11,42	11,14	9,36	10,41	7,86	7,53

Tabela 7.2. Custo e principais informações dos equipamentos do processo da Rota 2

Reatores			
	CRV-100		PRF-100
	Volume (m ³)	65,62	Volume (m ³)
	Custo (US\$ x 10 ⁶)	2,74	Custo (US\$ x 10 ⁶)
			221,16
			1,95
Trocadores de Calor			
	TC-1		TC-9
	Área de troca térmica (m ²)	100,49	Área de troca térmica (m ²)
	Custo (US\$ x 10 ³)	961,73	Custo (US\$ x 10 ³)
			7,04
			3,80
	TC-2		TC-10
	Área de troca térmica (m ²)	1.435,09	Área de troca térmica (m ²)
	Custo (US\$ x 10 ³)	2340,45	Custo (US\$ x 10 ³)
			221,73
			94,24
	TC-3		TC-11
	Área de troca térmica (m ²)	85,55	Área de troca térmica (m ²)
	Custo (US\$ x 10 ³)	511,72	Custo (US\$ x 10 ³)
			344,76
			121,18
	TC-4		TC-12
	Área de troca térmica (m ²)	123,09	Área de troca térmica (m ²)
	Custo (US\$ x 10 ³)	141,06	Custo (US\$ x 10 ³)
			39,51
			132,72
	TC-5		TC-13
	Área de troca térmica (m ²)	64,49	Área de troca térmica (m ²)
	Custo (US\$ x 10 ³)	35,36	Custo (US\$ x 10 ³)
			15,27
			8,61
	TC-6		TC-14
	Área de troca térmica (m ²)	52,26	Área de troca térmica (m ²)
	Custo (US\$ x 10 ³)	33,28	Custo (US\$ x 10 ³)
			10,69
			13,36
	TC-7		TC-15
	Área de troca térmica (m ²)	112,59	Área de troca térmica (m ²)
	Custo (US\$ x 10 ³)	43,16	Custo (US\$ x 10 ³)
			296,77
			68,37
	TC-8		
	Área de troca térmica (m ²)	4,71	
	Custo (US\$ x 10 ³)	3,57	
	Custo total (US\$ x 10 ⁶)		4,51
Colunas			
	ColAtm-1		ColAtm-4
	Dimensões (D x H) m	11,8 x 2,26	Dimensões (D x H) m
	Custo Condensador (US\$ x 10 ³)	419,35	Custo Condensador (US\$ x 10 ³)
	Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)	535,24	Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)
	Custo Torre (US\$ x 10 ³)	414,69	Custo Torre (US\$ x 10 ³)
	Custo Final (US\$ x 10 ³)	1369,27	Custo Final (US\$ x 10 ³)
			16,7 x 2,82
			180,54
			56,49
			723,74
			960,77
	ColAtm-2		ColVác-1
	Dimensões (D x H) m	4,07 x 0,84	Dimensões (D x H) m
	Custo Condensador (US\$ x 10 ³)	53,77	Custo Condensador (US\$ x 10 ³)
	Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)	33,86	Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)
	Custo Torre (US\$ x 10 ³)	54,66	Custo Torre (US\$ x 10 ³)
	Custo Final (US\$ x 10 ³)	142,29	Custo Final (US\$ x 10 ³)
			12,3 x 2,73
			42,08
			140,46
			264,58
			447,12
	ColAtm-3		
	Dimensões (D x H) m	3,95 x 0,77	
	Custo Condensador (US\$ x 10 ³)	37,90	

Tabela 7.2. Custo e principais informações dos equipamentos do processo da Rota 2 (continuação)

	Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)	13,16		
	Custo Torre (US\$ x 10 ³)	50,55		
	Custo Final (US\$ x 10 ³)	101,61		
	Custo total (US\$ x 10 ³)			3.021,06qs
Bombas				
	Pump-1		Pump-4	
	Custo (US\$ x 10 ³)	124,78	Custo (US\$ x 10 ³)	27,00
	Pump-2		Pump-5	
	Custo (US\$ x 10 ³)	14,41	Custo (US\$ x 10 ³)	4,83
	Pump-3			
	Custo (US\$ x 10 ³)	6,73		
	Custo Total (US\$ x 10 ³)			177,75
<i>Flash</i>			Sistema de lavagem e decantador	
	Dimensões (D x H) m	3,99 x 6,85	Custo total (US\$ x 10 ³)	109,37
	Custo (US\$ x 10 ³)	260,58		
	Custo Total de Equipamentos (US\$ x 10 ⁶)			12,77

Tabela 7.3. Custo e principais informações dos equipamentos dos processos da Rota 3

		Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4
Reator					
	Volume (m ³)	239,42	199,96	157,87	131,10
	Custo (US\$ x 10 ⁶)	3,36	2,85	2,22	1,87
Trocadores de Calor					
	TC-1				
	Área de troca térmica (m ²)	145,70	61,34	76,63	64,06
	Custo (US\$ x 10 ³)	140,64	147,31	109,02	102,90
	TC-2				
	Área de troca térmica (m ²)	4.495,05	3.517,85	4.340,95	3.643,90
	Custo (US\$ x 10 ³)	1.925,18	1.488,39	1.854,73	1.543,40
	TC-3				
	Área de troca térmica (m ²)	82,03	70,20	125,24	104,07
	Custo (US\$ x 10 ³)	163,44	155,09	192,67	178,58
	TC-4				
	Área de troca térmica (m ²)	131,00	104,45	144,18	111,40
	Custo (US\$ x 10 ³)	46,01	41,17	48,01	42,98
	TC-5				
	Área de troca térmica (m ²)	9,65	208,74	8,54	208,56
	Custo (US\$ x 10 ³)	4,00	56,33	6,68	57,43
	TC-6				
	Área de troca térmica (m ²)	300,03	-	319,12	-
	Custo (US\$ x 10 ³)	70,19	-	72,79	-
	Custo total (US\$ x 10 ⁶)	2,35	1,89	2,28	1,93

**Tabela 7.3. Custo e principais informações dos equipamentos dos processos da Rota 3
(continuação)**

		Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4
Colunas					
	ColAtm-1				
	Dimensões (D x H) m	10,3 x 2,16	9,96 x 1,96	10,3 x 2,19	9,99 x 1,97
	Custo Condensador (US\$ x 10 ³)	134,35	117,56	134,58	117,03
	Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)	143,96	137,29	144,55	137,45
	Custo Torre (US\$ x 10 ³)	166,60	147,71	168,95	149,07
	Custo Final (US\$ x 10 ³)	444,91	402,55	448,08	403,56
	ColVác-1				
	Dimensões (D x H) m	5,59 x 1,7	10,2 x 3,26	5,33 x 1,55	12,5 x 2,81
	Custo Condensador (US\$ x 10 ³)	44,95	92,96	38,25	92,78
	Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)	10,32	156,55	10,68	205,26
	Custo Torre (US\$ x 10 ³)	69,94	292,60	61,07	300,02
	Custo Final (US\$ x 10 ³)	125,21	542,11	110,00	598,06
	ColVác-2				
	Dimensões (D x H) m	10,7 x 3,56	-	8,56 x 2,28	-
	Custo Condensador (US\$ x 10 ³)	70,13	-	44,17	-
	Custo Refervedor (US\$ x 10 ³)	148,93	-	136,70	-
	Custo Torre (US\$ x 10 ³)	334,83	-	156,01	-
	Custo Final (US\$ x 10 ³)	553,89	-	336,87	-
	Custo total (US\$ x 10³)	1.124,01	944,66	894,95	1.001,62
Flashes					
	V-101				
	Dimensões (D x H) m	4,79 x 7,82	4,41 x 7,23	4,98 x 8,06	4,55 x 7,42
	Custo (US\$ x 10 ³)	172,37	154,24	181,06	160,64
Bombas e Expansor					
	Pump-1				
	Custo (US\$ x 10 ³)	127,15	109,28	132,80	113,05
	Pump-2				
	Custo (US\$ x 10 ³)	7,77	4,84	7,84	4,84
	Pump-3				
	Custo (US\$ x 10 ³)	4,85	-	4,88	-
	K-101				
	Custo (US\$ x 10 ³)	438,07	381,18	455,56	393,04
	Custo Total (US\$ x 10³)	577,85	495,31	601,08	510,93
	Custo Total de Equipamentos (US\$ x 10⁶)	7,59	6,33	6,18	5,47

Figura 7.1. Custo relativo de cada tipo de equipamento para os cenários da Rota 1. O anel mais interno é relativo ao cenário 1, enquanto o mais externo, ao cenário 6.

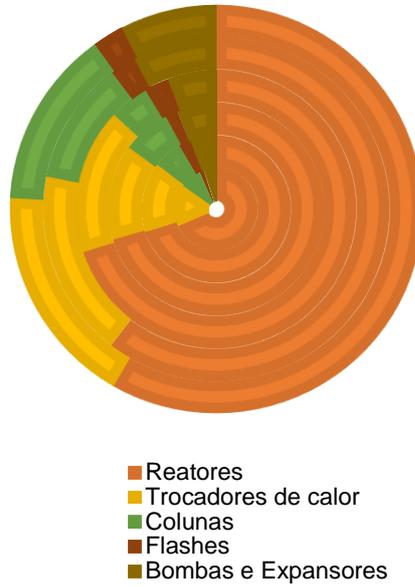


Figura 7.2. Custo relativo de cada tipo de equipamento para os cenários da Rota 2.

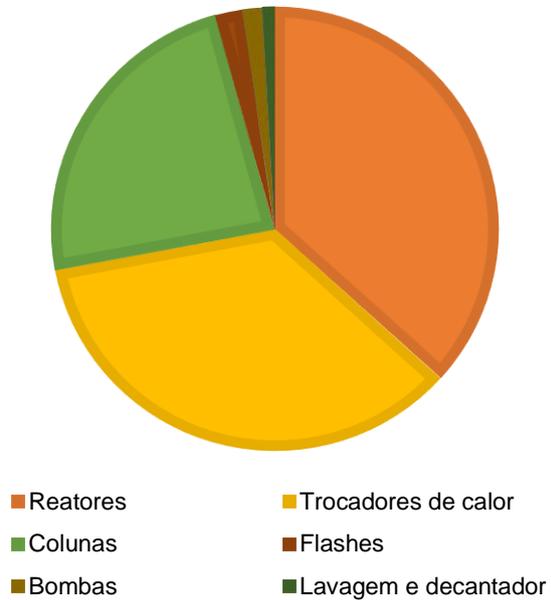
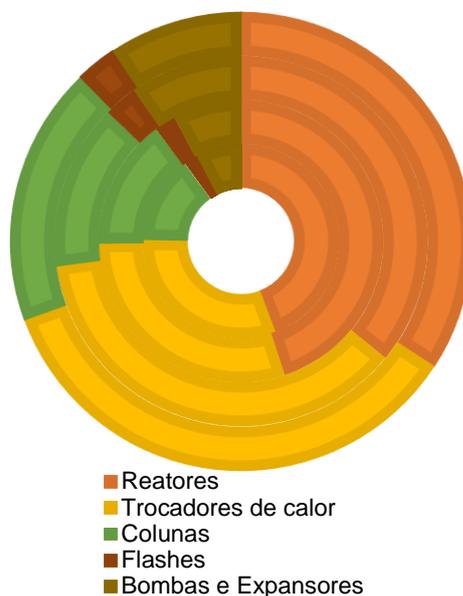


Figura 7.3. Custo relativo de cada tipo de equipamento para os cenários da Rota 3. O anel mais interno é relativo ao cenário 1, enquanto o mais externo, ao cenário 4.



Ao analisar os resultados para os equipamentos da Rota 1, fica claro que o reator supercrítico é o responsável por grande parte do custo, variando de 58%, para o cenário 6, até 70%, para os cenários 2 a 4. Em relação ao custo absoluto, seu valor para o reator é maior para cenários com conversão de 100%, o que é coerente. Além disso, também é maior, de forma geral, para os cenários sem a adição de triacetina no produto e usando o *flash* para remoção do óleo, o que é coerente, pois estes casos necessitam de mais matéria-prima para mesma produção de biodiesel, ou seja, vazão volumétrica de entrada maior. O custo total dos equipamentos, por consequência, segue a mesma tendência do custo dos reatores, o que reafirma o quanto este último é determinante para o investimento fixo.

O segundo tipo de equipamento mais relevante no custo da Rota 1 são os trocadores de calor, em especial aqueles que aquecem a corrente de entrada do reator. Desta análise, pode-se concluir que o maior investimento é inerente ao processo supercrítico, seja pelo volume do reator, que é resultado tanto da cinética quanto do excesso de reagente empregado, quanto dos trocadores necessários para adequar as correntes à condição supercrítica. Em porcentagem do custo total, o custo com trocadores de calor pouco variou entre os cenários – o mínimo foi de 14%, no cenário 3, e o máximo foi de 18%, nos cenários 5 e 6. O custo maior nos cenários 5 e 6 podem ser explicados mais uma vez pela maior quantidade de matéria-prima

necessária, devido à menor conversão, o impacta diretamente nos trocadores da corrente de entrada do reator.

O custo com colunas vem logo em seguida em relevância, muito ligado à purificação dos produtos. Obviamente, os menores custos com colunas de destilação são dos cenários 2 e 4, que possuem uma coluna a menos que os outros cenários. No entanto, é interessante notar que as dimensões e o custo, sejam da torre principal, sejam do condensador e do refeedor, da coluna ColVác-1, que remove a triacetina, são menores para os cenários 3, 4 e 6, nos quais apenas parte do subproduto é removido. A única coluna cujas características destoam dos outros cenários é a ColVác-2 do cenário 6, significativamente maior que as colunas de mesma função nos outros três cenários, impactando no custo total para o equipamento. Isto pode ser explicado pela maior fração de óleo residual que é removido por esta coluna. Em relação ao custo relativo, os cenários com conversão menor (5 e 6) possuem uma menor porcentagem relativa ao reator, contudo, um custo relativo maior com colunas.

O resultado entre os cenários da Rota 3 foi semelhante, inclusive devido à similaridade entre os fluxogramas das duas rotas. Os volumes dos reatores para esta rota foram muito menores que para a Rota 1, representando apenas entre 34% (para o cenário 4) e 45% (para o cenário 2) do custo total. A fração do custo relativa aos reatores é menor para esta rota devido não apenas à diminuição do seu custo absoluto, mas também devido ao aumento do custo com trocadores, embora a reação ocorra a temperatura levemente mais baixa. Da mesma forma que para a Rota 1, o custo absoluto dos reatores da Rota 3 foi maior para os cenários de maior conversão, obviamente, e também para os cenários que não aproveitaram o subproduto no biocombustível, impactando diretamente no custo total dos equipamentos.

O segundo maior custo ainda foi relativo aos trocadores de calor, apresentando valores significativos sobretudo nos cenários 3 e 4. O valor absoluto total entre os cenários pouco variou, a não ser pelo fato dos cenários 2 e 4 terem um trocador a menos. Novamente, os trocadores de aquecimento das correntes de entrada no reator são os mais significativos para o custo. O custo com colunas também vem em terceiro lugar nesta rota, com o custo de cada coluna individual pouco variando entre cada cenário. É interessante observar, no entanto, que a coluna de remoção de óleo, ColVác-2, tanto em tamanho quanto em custo, é maior que a coluna de remoção de dicarbonato de glicerol, ColVác-1, embora a quantidade de óleo residual seja baixa.

Já a Rota 2 é mais difícil de comparar com as outras duas rotas, por apresentar quantidade muito maior de equipamentos, o que eleva bastante o seu custo, equivalente a 111,8% do custo do cenário mais caro da Rota 1, e 168,3% do cenário mais caro da Rota 3. Contudo, segue a mesma tendência – o maior gasto é com reatores, depois com trocadores de calor e, em seguida, colunas. No entanto seu custo com reatores é menor que para a Rota 1, mesmo envolvendo duas etapas. A maior diferença de custo desta rota para as outras duas está no custo com trocadores e com colunas, o que já era previsto, pois necessita de aquecimentos e resfriamentos sucessivos e processos de separação intermediários.

A partir dos volumes dos reatores obtidos, é possível comparar a cinética das reações assim como realizado nas referências bibliográficas mencionadas no Capítulo 2. De acordo com Goembira *et al.* (2012), o metil acetato é menos reativo que o dimetil carbonato e que o metanol; Farobie *et al.* (2017a) concordaram na menor reatividade em relação ao metanol (nesses trabalhos, o metanol foi considerado reagente de transesterificação supercrítica, não de esterificação); por fim, Saka *et al.* (2010) reportaram que o ácido acético é o mais reativo quando comparado com o metil acetato e o metanol. A comparação direta da reatividade pelo volume dos reatores só é possível entre os cenários 5 da Rota 1 e 3 da Rota 3, pois visam a mesma conversão de 95%, consideram apenas FAME como biodiesel e o excesso de reagente é similar. Nesse caso, de fato o volume do reator com dimetil carbonato é consideravelmente menor que o reator de interesterificação, como previram Goembira *et al.* (2012). O reator de hidrólise da Rota 2 é ainda menor, mas, também, a conversão considerada foi um pouco maior que 91%. O reator de esterificação, que possui excesso muito menor de reagente, é maior do que o reator de dimetil carbonato, contudo, a conversão adotada está próxima da de equilíbrio.

7.2 – Análise de investimento, custos e lucro

Os principais parâmetros do desempenho econômico dos processos podem ser visualizados na Tabela 7.4. O detalhamento de investimento, custos e receitas para cada cenário estão disponíveis no Anexo 3. A partir das informações da Tabela 7.4, é possível analisar a atratividade de cada oportunidade, bem como as peculiaridades de cada cenário.

Tabela 7.414. Investimento total, principais custos e receita dos processos analisados (US\$ x 10⁶)

	Rota 1, C1	Rota 1, C2	Rota 1, C3	Rota 1, C4	Rota 1, C5	Rota 1, C6
Investimento Total	63,44	61,88	52,01	57,82	43,64	41,82
Custos com Matéria-Prima	112,35	123,21	105,13	113,01	118,64	108,92
Custos com Utilidades	15,67	15,93	14,25	21,75	16,71	14,89
Despesas Gerais	25,04	27,40	23,18	26,45	26,18	23,88
Custos Indiretos	3,17	3,09	2,61	2,90	2,21	2,12
Outros Custos Diretos	7,25	9,64	6,49	9,08	8,39	7,07
Custo Total de Produção	163,48	179,27	151,66	173,19	172,13	156,88
Receita Biodiesel	120,78	122,25	121,98	122,36	118,55	120,58
Receita Subproduto	74,04	74,05	33,33	33,33	66,64	33,32
Lucro Líquido Anual	31,35	17,04	3,65	-17,50	13,05	-2,97

	Rota 2	Rota 3, C1	Rota 3, C2	Rota 3, C3	Rota 3, C4
Investimento Total	70,93	42,14	35,17	34,33	30,38
Custos com Matéria-Prima	115,18	112,24	94,55	116,96	97,46
Custos com Utilidades	30,18	16,27	14,21	16,07	21,09
Despesas Gerais	29,93	24,56	20,77	25,29	22,54
Custos Indiretos	3,54	2,13	1,79	1,75	1,56
Outros Custos Diretos	16,87	6,18	5,21	6,62	5,93
Custo Total de Produção	195,70	161,38	136,53	166,70	148,58
Receita Biodiesel	121,07	118,63	121,92	119,48	121,68
Receita Subproduto	54,80	166,81	0,00	170,08	0,00
Lucro Líquido Anual	-19,83	124,07	-14,61	122,86	-26,90

De imediato, pode-se observar que alguns dos cenários apresentaram lucro líquido anual positivo, indicando que são economicamente viáveis, pelo menos de acordo com esta análise preliminar. O maior lucro foi obtido no cenário 1 da Rota 3, mas o cenário 4 da mesma rota e os cenários 1, 2, 3 e 5 da Rota 1 também se apresentaram lucrativos. O que é interessante notar aqui é que, em todos os cenários com lucratividade, a receita com subproduto foi imprescindível, de forma que, apesar da incorporação da triacetina ou do dicarbonato de glicerol ao combustível ser atrativo em termos técnicos e de simplicidade de processo, sua comercialização é mais relevante em fatores econômicos. Isto fica claro ao notar que, excluindo o cenário da Rota 2, todos os cenários com prejuízo e o cenário com menor lucro foram aqueles que visaram a mistura dos produtos.

Como o lucro depende diretamente dos subprodutos, é importante entender o quanto da sua produção precisa ser comercializada para manter a lucratividade, inclusive porque, segundo os dados recolhidos do COMEX STAT, o valor total de exportação de triacetina em 2019 foi de 77,5 toneladas (COMEX STAT, 2020),

enquanto os cenários da Rota 1 analisados são capazes de produzir até 4,37 toneladas por *hora*, indicando que o mercado pode não ser capaz de absorver toda produção. A Tabela 7.5 reúne a porcentagem de venda mínima do subproduto para que o lucro permaneça positivo (obviamente, esta análise apenas foi realizada para aqueles cenários lucrativos). Para os cenários da Rota 1, é necessário comercializar mais da metade da produção, podendo chegar a até 89%, no caso do cenário 3. Para a Rota 3, a porcentagem de equilíbrio é menor, de até 28%. Em qualquer um dos casos, milhares de toneladas precisam ser comercializadas, ou seja, a viabilidade econômica destes processos necessita de demanda de mercado para os subprodutos.

Tabela 7.5. Informações de venda de equilíbrio do subproduto dos diferentes cenários.

	Rota 1, C1	Rota 1, C2	Rota 1, C3	Rota 1, C5	Rota 3, C1	Rota 3, C3
Venda anual de equilíbrio (kton/ano)	19,93	26,62	13,85	25,02	7,12	7,87
Capacidade de Produção (kton/ano)	34,57	34,57	15,56	31,11	27,80	28,35
Porcentagem de venda para equilíbrio	58%	77%	89%	80%	26%	28%

Os cenários 1 e 3 da Rota 3 foram os mais lucrativos, devido sobretudo à receita do dicarbonato de glicerol, que superou inclusive a receita de biodiesel. Como o preço adotado carece de mais fontes, tamanha lucratividade pode ser facilmente questionada. Fora os cenários da Rota 3, o cenário mais lucrativo é o cenário 1 da Rota 1, devido ao custo total ser menor. O custo total de todos os cenários é diretamente impactado pelo custo de aquisição de matéria-prima, em especial do óleo vegetal, como mostram as Figuras 7.4 a 7.6, que mostram a distribuição dos custos em cada cenário. Assim sendo, é coerente que seja o cenário 1 dentre os da Rota 1 o com maior lucro, pois, em relação ao gasto com matéria-prima, cenários com conversão maior são mais vantajosos que os de conversões menores, e a remoção do óleo por coluna é mais vantajosa de que por *flash*, pois menos produto é perdido por destilação. Gastos menores são observados também nos cenários em que o subproduto permanece no biodiesel, devido ao menor gasto com matéria-prima decorrente do maior volume final obtido de biodiesel, mas essa economia não consegue compensar a diminuição na receita.

Figura 7.4. Distribuição de custos da Rota 1. A rosca mais interna é relativa ao cenário 1, enquanto a mais externa, ao cenário 6.

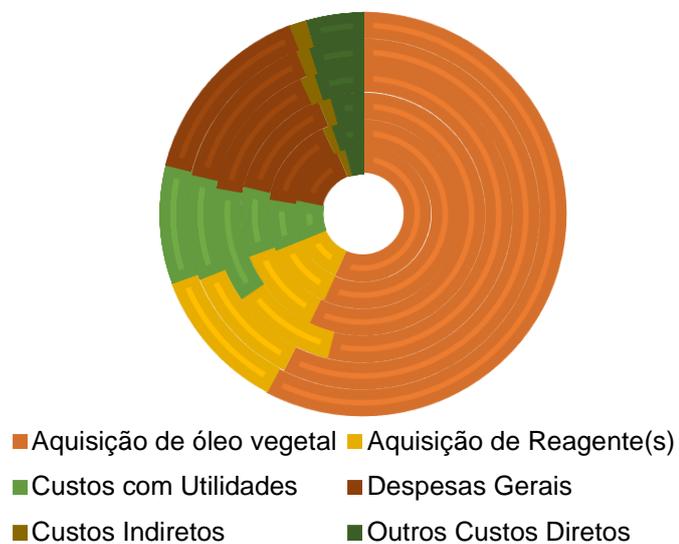


Figura 7.5. Distribuição de custos da Rota 2.

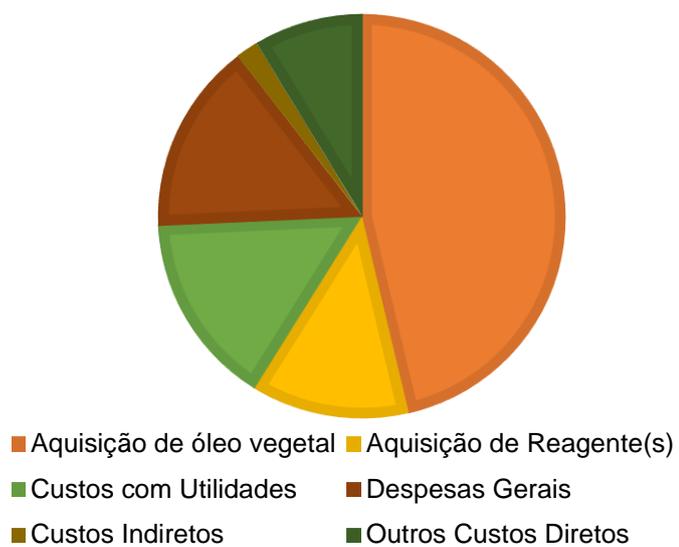
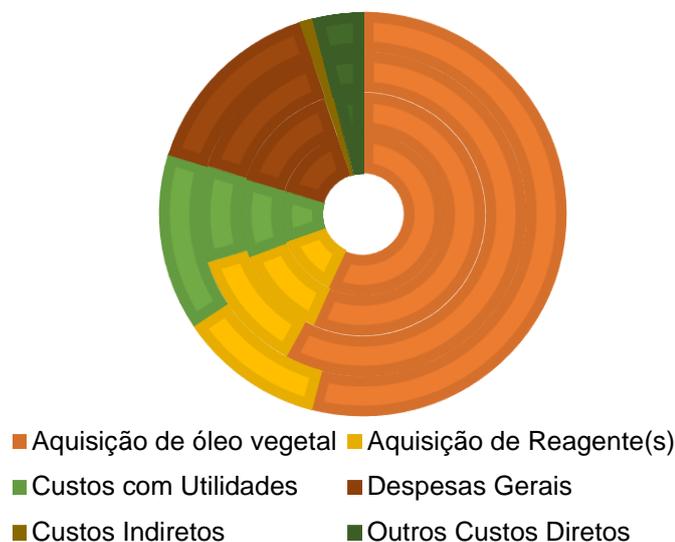


Figura 7.6. Distribuição de custos da Rota 3. A rosca mais interna é relativa ao cenário 1, enquanto a mais externa, ao cenário 4.



De forma geral, a estrutura de custo pouco mudou entre os cenários de todas as três rotas. O maior gasto é com aquisição de matérias-primas, como já dito, em especial de óleo vegetal. Em seguida, vêm os gastos com despesas gerais, e, em terceiro, o gasto com utilidades, que foi considerável mesmo com as integrações energéticas realizadas, devido também aos condensadores e refervedores das colunas de destilação. Apenas na Rota 2 o gasto com utilidades foi ligeiramente maior que com despesas gerais.

O pior cenário da Rota 1 foi o cenário 4, com o prejuízo maior. Como a receita é muito similar aos outros cenários, é seguro dizer que o fator determinante foram os custos, em especial o custo com utilidades, que destoa dos custos análogos dos outros cenários. Analisando as tabelas do Anexo 2, é possível concluir que este gasto deriva do consumo elevado de vapor superaquecido no trocador TC-7, que antecede o *flash* de remoção de óleo. O mesmo trocador no cenário 2 não possui tal consumo, logo pode-se inferir que o aumento se deve à maior vazão da corrente neste cenário, pois a quantidade de triacetina removida anteriormente foi menor que no cenário 2. As outras variações entre os cenários ocorreram, sobretudo, pela venda de mais ou menos triacetina, impactando na receita, ou no maior ou menor consumo de matéria-prima para produzir quantidade aproximada de biodiesel, impactando diretamente no custo total, como já discutido.

A Rota 2 apresentou prejuízo considerável, o segundo maior entre todos os cenários. Este prejuízo se deve a alguns fatores. Primeiro, a venda de triacetina não atingiu o mesmo valor que os cenários da Rota 1, devido à perda do produto que segue na fase oleosa na separação por lavagem intermediária. Mas este fator não foi o único, pois o custo total foi o maior dentre todos os cenários. O maior impacto foi o aumento do custo com utilidades, o que está ligado ao maior número de trocadores de calor e colunas de separação. Um menor impacto também pode ser percebido pelo aumento dos outros custos diretos, dos quais o custo com disposição de efluentes é protagonista. Disto, podemos depreender que as operações necessárias à realização do processo em duas etapas parecem dificultar sua viabilidade econômica, embora possa proteger o produto de degradação térmica.

Sobre os custos da Rota 3, pouca análise pode ser adicionada em relação ao que já foi discutido sobre a Rota 1. Os custos com matéria-prima dos cenários 2 e 4 foram os menores dentre todos os cenários estudados, pois todo o subproduto foi incorporado ao combustível. O cenário 4 apresentou maior gasto com utilidades, representado pelo maior gasto com vapor superaquecido no refeedor da coluna ColVác-1, que remove o óleo. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de óleo residual neste cenário, que, como possui alto ponto de ebulição e capacidade calorífica, elevou a vazão de utilidades necessária.

Para os cenários com prejuízo, é importante calcular o preço de equilíbrio de biodiesel, para comparação com preço utilizado (721,68 US\$/m³). Os cenários não lucrativos da Rota 1, 4 e 6 têm como preço de equilíbrio do biodiesel 824,91 US\$/m³ e 739,48 US\$/m³, respectivamente; para a Rota 2, o preço de equilíbrio assume um valor de 839,87 US\$/m³. Para os cenários 2 e 4 da Rota 3, assume valores de 808,17 US\$/m³ e 881,24 US\$/m³, respectivamente. Em novembro de 2019, o biodiesel foi comercializado por uma média nacional de 757,63 US\$/m³, no 69º Leilão de Biodiesel, valor um pouco maior que o preço de equilíbrio para o cenário 6. No 68º Leilão de Biodiesel, o metro cúbico chegou a ser comercializado por US\$ 833,00 na região Centro-Oeste, superando o preço de equilíbrio do cenário 4 da Rota 1 e do cenário 2 da Rota 3. Os outros preços de equilíbrio não foram superados em toda a série histórica (ANP, 2019b; ANP, 2020).

O prejuízo foi maior para os cenários da Rota 3, pois não há venda do subproduto, já considerada imprescindível para lucratividade. Na Rota 1,

independente do cenário, há a venda da triacetina, em quantidade reduzida, o que compensou parte do prejuízo. Já para a Rota 2, o resultado negativo se dá principalmente pelos custos adicionais da rota, como já discutido.

Considerando os resultados apresentados, o presente trabalho considera o cenário 1 da Rota 1 como aquele mais atrativo dentre todos os estudados, devido à confiabilidade dos dados utilizados para análise de custos e receitas e também ao lucro líquido apresentado. Além desse cenário, os cenários 2 e 5 dessa rota e os cenários 1 e 3 da Rota 3 apresentam potencial para representa uma oportunidade atrativa.

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente trabalho foi realizada a simulação no Aspen Hysys® de processos de produção de biodiesel por três rotas supercríticas que utilizam reagentes que não os álcoois convencionais. Para as Rotas 1 e 3, foram analisados diferentes cenários, quanto à conversão do óleo, incorporação ou não do subproduto no combustível produzido e processo de remoção de óleo. Para a Rota 2, apenas um cenário foi analisado, utilizando as conversões reportadas em literatura e obtendo os produtos separadamente. A produção foi estimada de acordo com a produção nacional média de 21,09 m³/h. Os balanços de massa e energia dos fluxogramas dos processos foram resolvidos pelo simulador comercial, que forneceu dados de correntes de material e energia para dimensionamento de equipamentos e posterior avaliação de custos e receitas de produção.

Ao fim dos processos, foi possível obter biodiesel dentro das especificações da ANP para todos os cenários das Rotas 1 e 3, se não considerar o teor de éster para cenários em que o biodiesel é composto por mistura de FAME com o subproduto. Já no cenário da Rota 2, o biodiesel obtido tem um valor elevado de acidez, devido a ácidos graxos não reagidos na segunda etapa do processo, que não foi possível separar por destilação, pois o FAME e os ácidos graxos possuem pontos de ebulição muito próximos. Outros processos de separação, como neutralização com bases, podem fugir do objetivo do processo supercrítico, visto que levaria o produto a passar por processos de tratamento que convencionalmente são aplicados ao óleo e as condições supercríticas visam evitar. Outra alternativa para diminuir a acidez do produto final é aumentar a conversão de esterificação no reator, mas isto só é possível ao aumentar a temperatura de reação, devido à conversão de equilíbrio. Visto que o objetivo do processo em duas etapas é evitar que as temperaturas utilizadas ultrapassem 300 °C para prevenir degradações térmicas, esta opção também possui conflito de objetivos.

Alguns dos cenários se mostraram lucrativos de acordo com a análise econômica realizada, na qual fica clara a importância da comercialização dos subprodutos obtidos, favorecendo cenários em que sua totalidade é separada do biodiesel final e comercializada junto com o biocombustível. Contudo, pesquisas mais precisas acerca do preço de mercado do dicarbonato de glicerol são necessárias para

confirmar estes resultados. Cenários da Rota 1 e da Rota 3 em que não foram obtidos subprodutos não apresentaram lucro, sobretudo por se deixar de comercializar o subproduto, total ou parcialmente – com exceção do cenário 3 da Rota 1, que apresentou o menor lucro dentre os resultados positivos. O único cenário da Rota 2 também apresentou prejuízo, devido aos custos ligados ao fato do processo se dar em duas etapas, como maior número de operações de separação e adequação dos reagentes a dois processos de altas temperaturas e pressão. Foi ponderado, também, que alguns resultados negativos obtidos neste trabalho podem se tornar positivos, se forem consideradas as flutuações do preço do biodiesel em diferentes leilões, como nos cenários 4 e 6 da Rota 1 e cenário 4 da Rota 3. Assim sendo, os cenários com lucro são considerados oportunidade de projeto, passíveis de análise econômica mais profunda e rigorosa.

Em relação ao dimensionamento e ao custo dos equipamentos, os equipamentos com maior relevância são os reatores e os trocadores de calor, fundamentalmente ligados às condições supercríticas do processo. O investimento inicial para Rota 1 variou entre 41,82 e 63,44 milhões de dólares entre os cenários; para a Rota 2, o valor obtido foi de 70,93 milhões de dólares, e, para Rota 3, os valores variaram entre 30,38 e 42,14 milhões de dólares entre os cenários. O alto investimento da Rota 1 em comparação à Rota 3, de fluxograma similar, se deve principalmente ao custo elevado do reator, que condiz com os estudos analisados das cinéticas das reações envolvidas. Já o investimento da Rota 2, maior entre todos, se diferencia pelo custo de trocadores de calor e colunas de destilação, equipamentos presentes em maior número nesse fluxograma por possuir duas etapas de purificação.

Com os resultados apresentados, o presente trabalho conclui que tanto a Rota 1 quanto a Rota 3 são economicamente atrativas, deste que os subprodutos de alto valor agregado, triacetina e dicarbonato de glicerol, respectivamente, sejam comercializados em grande parte, e que as conversões dos reatores sejam altas, para compensar o custo das matérias-primas. A simplicidade de *downstream* do processo supercrítico compensa o gasto elevado com o reator necessário para tal exigência.

Como sugestão para trabalhos futuros, fica o estudo de cinéticas para reações paralelas das Rotas 1 e 3, entre ácidos graxos e os reagentes, para que a formação de um terceiro subproduto possa ser avaliada. O estudo da cinética da degradação

térmica dos produtos também é bem-vindo, para que esta possa ser inserida no simulador para se avaliar as perdas devido a altas temperaturas.

Em termos econômicos, deve-se avaliar, também, a capacidade de absorção dos subprodutos pelo mercado, visto que é essencial para a lucratividade obtida e sua produção é elevada. Por fim, trabalhos similares para outras rotas de produção, como reação com MTBE, bem como para outros processos para as três rotas aqui estudadas, como catálise alcalina ou heterogênea, podem trazer novas informações e aproximar estas tecnologias da aplicação no mercado.

O autor do presente trabalho espera que, com os resultados obtidos, possa contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de produção de biocombustíveis, tão necessária atualmente, esclarecendo aspectos antes inexplorados sobre as rotas estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENEZI, R., LEEKE, G., WINTERBOTTOM, J.M., SANTOS, R.C.D. & KHAN, A.R. Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, 2010, v. 51, p. 1055-1059, 2010.

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. **Tarifas médias por classe de consumo e região**. Disponível em: <<https://www.aneel.gov.br/dados/tarifas>>. Acesso em: 06 jan. 2020.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel**, 2019a.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Leilões de Biodiesel**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/distribuicao-e-revenda/leiloes-de-biodiesel>>. Acesso em 29 set 2019b.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Informações de Mercado**. Disponível em: <anp.gov.br/produção-de-biocombustiveis/biodiesel/informações-de-mercado>. Acesso em 12 dez 2019c.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Leilões de Biodiesel**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/distribuicao-e-revenda/leiloes-de-biodiesel>>. Acesso em 06 jan. 2020.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resumo de leilões de biodiesel**, 2009-19.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP Nº 45**, 2014.

CAMPANELLI, P., BANCHERO, M. & MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel**, v. 89, p. 3675-3682, 2010.

CASAS, A., RUIZ, J., RAMOS, M. & PÉREZ, A. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 4481-4489, 2010.

CE. Economics Indicators. **Chemical Engineering Magazine**, p. 52, janeiro, 2020.

CHEOL KIM, S., HWAN KIM, Y., LEE, H., YOON, D. Y. & SONG, B. K. Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 49, p. 75-78, 2007.

COMEX STAT. **Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 05 jan. 2020.

CROSS, J. T. D., HUNTER, R. & STIMSON, V. R. The thermal decomposition of simples carbonate esters. **Australian Journal of Chemistry**, v. 29, p. 1477-1481, 1976.

DELLEDONNE, D., RIVETTI, F. & ROMANO, U. Developments in the production and application of dimethyl carbonate. **Applied Catalysis**, v. 221, p. 241-251.

DONÁ, G., CARDOZO-FILHO, L., SILVA, C. & CASTILHOS, F. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605-610, 2013.

FABBRI, D., BEVONI, V., NOTARI, M. & RIVETTI, F. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transesterification with dimethyl carbonate. **Fuel**, v. 86, p. 690-697, 2007.

FAROBIE, O., YANAGIDA, T., & MATSUMURA, Y. New approach of catalyst-free biodiesel production from canola oil in supercritical tert-butyl methyl ether (MTBE). **Fuel**, v. 135, p. 172-181, 2014.

FAROBIE, O. & MATSUMURA, Y. Continuous production of biodiesel under supercritical methyl acetate conditions: Experimental investigation and kinetic model. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 720-725, 2017a.

FAROBIE, O. & MATSUMURA, Y. State of art of biodiesel production under supercritical conditions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 173-203, 2017b.

FERREIRA, H. B. P., VALE, D. L., ANDRADE, L. S., MOTA, C. J. & MIRANDA, J. L. Dimetilcarbonato: uma rota para a conversão de CO₂. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 188-200, 2013.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R. O., & PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, no 10, p. 1375–1380, 1986.

GOEMBIRA, F., MATSUURA, K. & SAKA, S. Biodiesel production from rapeseed oil by various supercritical carboxylate esters. **Fuel**, v. 97, p. 373-378, 2012.

GOEMBIRA, F & SAKA, S. Effects of additives to supercritical methyl acetate on biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 114-118, 2014.

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

GOERING, G., SCHWAB, A. & DAUGHERTY, M. Fuel properties of eleven vegetable oils. **American Society of Agricultural Engineers**, 1982.

ILHAM, Z. & SAKA, S. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1793-1796, 2009.

ILHAM, Z. & SAKA, S. Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2735-2740. 2010.

ILHAM, Z. & SAKA, S. Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production. **Fuel**, v. 97, p. 670-677, 2012.

IMAHARA, H., MINAMI, E., HARI, S., & SAKA, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. **Fuel**, v. 87, p 1-6, 2008.

KUMAR, A. & NERELLA V. K. V. Experimental Analysis of Exhaust Emissions from Transit Buses Fuelled with Biodiesel. **The Open Environmental Engineering Journal**, 2, p. 81-96, 2009.

JOHNSON, D. T. & TACONI, K. A. The Glycerin Glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v. 26, p 338-348, 2009.

KURLE, Y. M., ISLAM, M. R. & BENSON, T. J. Processo development and simulation of glycerol-free biofuel from canola oil and dimethyl carbonate. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 49-57, 2013.

KUSDIANA, D. & SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 289-295, 2004a.

KUSDIANA, D. & SAKA, S. Two-Step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production: Hidrolysis and methyl esterification. **Applied biochemistry and Biotechnology**, v. 115, p. 781-791, 2004b.

KUSDIANA, D. & SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 693-698, 2001.

KWON, E. E., YI, H & JEON Y. J. Boosting the value of biodiesel byproduct by the non-catalytic transesterification of dimethyl carbonate via a continuous flow system under ambient pressure. **Chemosphere**, v. 113, p. 87-92, 2014.

MA, F. & HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MDA, Ministério de Desenvolvimento Agrário. **Cartilha do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**, 2011.

DE MELLO, M., YOUNG, A., VILLARDI, H., PESSOA, F. & SALGADO, A. Biodiesel production by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes: Discussion of some environmental aspects. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p. 347-357, 2017a.

DE MELLO, M. C. S., YOUNG, A. F., VILLARDI, H. G. D., PESSOA, F. L. P. & SALGADO, A. M. Life cycle assessment of biodiesel produced by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes. **Fuel**, v. 208, p. 329-336, 2017b.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Boletim dos Biocombustíveis**, agosto 2017.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Biocombustíveis: produção e consumo seguem em alta no País**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/biocombustiveis-producao-e-consumo-seguem-em-alta-no-pais>. Acesso em: 28 set 2019.

MONTEIRO, M. R., KUGELMEIER, C. L., PINHEIRO, R. S., BATALHA, M. O., & DA SILVA CÉSAR, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109–122, 2018.

NIZA, N. M., TAN, K. T., LEE, K. T., & AHMAD, Z. Biodiesel production by non-catalytic supercritical methyl acetate: Thermal stability study. **Applied Energy**, v. 101, p. 198–202, 2013a.

NIZA, N. M., TAN, K. T., LEE, K. T., & AHMAD, Z. Influence of impurities on biodiesel production from *Jatropha curcas* L. by supercritical methyl acetate process. **Journal of supercritical fluids**, v. 79, p. 73-75, 2013b.

POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M & O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5^a Ed, McGraw-Hill Companies, 2004.

PÖPKEN, T., GÖTZE, L. & GMEHLING, J. Reaction kinetic and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzes acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 2601-2611, 2000.

RATHORE, V., TYAGI, S., NEWALKAR, B. & BADONI, R. P. Glycerin-free synthesis of Jatropha and Pongamia biodiesel in supercritical dimethyl and diethyl carbonate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 10525–10533, 2014.

RATHORE, V., TYAGI, S., NEWALKAR, B. & BADONI, R. P. Jatropha and Karanja oil derived DMC–biodiesel synthesis: A kinetics study. **Fuel**, v. 140, p. 597-608, 2015.

SAKA, S. & ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, p 1307-1313, 2009.

SAKA, S., ISAYAMA, Y., ILHAM, Z. & JIAYU, X. New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol. **Fuel**, v. 89, p. 1442-1446, 2010.

SEIDER, W. D., SEADER, J. D. e LEWIN, D. R. **Product and Process Design Principles - Synthesis, Analysis, and Evaluation**. 2^a ed. John Wiley and Sons, Inc, 2003.

STATISTA. STATISTA - Global biodiesel production by country 2018. Disponível em <[https://www.statista.com/statistics/271472/ biodiesel-production-in-selected-countries/](https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/)>. Acesso em: 28 set 2019.

TAN, T. K, LEE, K. T. & MOHAMED, A. R. Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 95, p. 1905-1909, 2011.

TIN, G., TAT, K. & TEONG, K. Recent development and economic analysis of glycerol-free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 61-70, 2014.

TOWLER, G. & SINNOTT, R. **Chemical engineering Desing – Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design**. 2^a Ed. Elsevier Inc, 2012.

TUNDO, P. & SELVA, M. The chemistry of dimethyl carbonate. *Accounts of Chemical Research*, v. 35, p. 706-716.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B. e SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, synthesis and design of chemical processes**. 3^a ed. Boston, Estados Unidos. Prentice Hall, 2009.

YONEDA, N., KUSANO, S., YASUI, M. PUJADO, P., WILCHER, S. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid. **Applied catalysis**, v. 221. p. 253-65, 2001.

YOUNG, A. F., Pessoa, F. L. P., Queiroz, E. M. . **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. 1. Ed, Novas Edições Acadêmicas / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2015a.

YOUNG, A., PESSOA, F.L.P., QUEIROZ, E. Comparison between biodiesel production from soybean oil and palm oil with ethanol: design and economic evaluation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 325-330, 2015b.

YOUNG, A. F., PESSOA, F. L. P., QUEIROZ, E. M. Design and economic evaluation of alternatives to effluents treatment on biodiesel production from soybean oil and palm oil. **Computer-Aided Chemical Engineering**, v. 37, p. 1067-1072, 2015c.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D. e KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1–16, 2003a.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D. e KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 3, p. 229–240, 2003b.

ZHANG, L., SHENG, B., XIN, Z., LIU, Q. & SUN, S. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogenous base catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8144-8150, 2010.

ANEXO 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS CORRENTES DE PROCESSO

Tabela A1.1. Características físicas - Rota 1, cenário 1

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Óleo	Líquido	25,00	101,325	20,19	17877,13	19,12
MA	Líquido	25,00	101,325	60,44	4477,45	4,77
1	Líquido	25,00	101,325	868,43	80757,06	86,06
2	Líquido	41,61	20000	868,43	80757,06	86,06
2-1	Líquido	92,68	20000	868,43	80757,06	86,06
2-2	Líquido	192,33	20000	868,43	80757,06	86,06
3	Vapor	345,00	20000	868,43	80757,06	86,06
4	Vapor	344,92	20000	868,43	80757,33	86,80
5	Bifásico	210,08	200	868,43	80757,33	86,80
5-1	Bifásico	102,68	200	868,43	80757,33	86,80
6	Bifásico	101,81	200	868,43	80757,33	86,80
7	Vapor	101,81	200	699,53	51866,32	55,21
8	Líquido	101,81	200	168,90	28891,01	31,59
9	Líquido	64,31	130	88,40	6562,25	6,98
10	Líquido	291,37	190	80,50	22328,76	24,60
11	Bifásico	65,43	130	787,93	58428,57	62,19
12	Líquido	25,00	130	787,93	58428,57	62,19
Refluxo-MA	Líquido	25,00	130	787,80	58402,47	62,17
13	Líquido	184,07	10	20,00	4365,24	3,75
14	Líquido	184,13	101,325	20,00	17963,52	20,85
15	Líquido	306,63	50	60,50	17911,66	20,80
16	Líquido	244,35	10	60,40	17911,66	20,80
17	Líquido	51,60	10	60,40	17911,66	20,80
18	Líquido	51,67	101,325	60,40	4365,24	3,75
Triacetina	Líquido	35,00	101,325	20,00	4365,24	3,75
Biodiesel	Líquido	35,00	101,325	60,40	17911,66	20,80
Óleo residual	Bifásico	304,38	30	0,10	51,86	0,06

Tabela A1.2. Composições mássicas - Rota 1, cenário 1

Corrente	Triacetina	MA	Óleo	FAME
Óleo	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
MA	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%
1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%

Tabela A1.2. Composições mássicas - Rota 1, cenário 1 (continuação)

Corrente	Triacetina	MA	Óleo	FAME
2-1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
3	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
4	5,50%	72,24%	0,06%	22,20%
5	5,50%	72,24%	0,06%	22,20%
5-1	5,50%	72,24%	0,06%	22,20%
6	5,50%	72,24%	0,06%	22,20%
7	0,09%	99,87%	0,00%	0,04%
8	15,20%	22,64%	0,16%	62,00%
9	0,24%	99,70%	0,00%	0,06%
10	19,60%	0,00%	0,20%	80,20%
11	0,11%	99,85%	0,00%	0,04%
12	0,11%	99,85%	0,00%	0,04%
Refluxo-MA	0,07%	99,89%	0,00%	0,03%
13	99,90%	0,00%	0,00%	0,10%
14	99,90%	0,00%	0,00%	0,10%
15	0,08%	0,00%	0,25%	99,67%
16	0,08%	0,00%	0,07%	99,84%
17	0,08%	0,00%	0,07%	99,84%
18	0,08%	0,00%	0,07%	99,84%
Triacetina	99,90%	0,00%	0,00%	0,10%
Biodiesel	0,08%	0,00%	0,07%	99,84%
Óleo residual	0,00%	0,00%	60,98%	39,02%

Tabela A1.3. Características Físicas - Rota 1, cenário 2

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Óleo	Líquido	25,00	101,325	22,15	19612,61	20,98
MA	Líquido	25,00	101,325	66,16	4901,28	5,22
1	Líquido	25,00	101,325	952,74	88596,78	94,41
2	Líquido	41,61	20000	952,74	88596,78	94,41
2-1	Líquido	122,46	20000	952,74	88596,77	94,41
2-2	Líquido	190,46	20000	952,74	88596,77	94,41
3	Vapor	345,00	20000	952,74	88596,78	94,41
4	Vapor	345,06	20000	952,74	88597,84	95,22
5	Bifásico	210,21	200	952,74	88597,84	95,22
5-1	Bifásico	132,50	200	952,74	88567,79	95,19
6	Bifásico	97,49	200	952,74	88597,84	95,22
7	Vapor	97,49	200	742,84	55061,03	58,61
8	Líquido	97,49	200	209,90	33536,80	36,61
9	Líquido	64,31	130	121,60	9026,00	9,61
10	Líquido	291,38	190	88,30	24510,81	27,00

Tabela A1.3. Características Físicas - Rota 1, cenário 2 (continuação)

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
11	Bifásico	64,48	130	864,44	64087,03	68,22
12	Líquido	25,00	130	864,44	64087,03	68,22
RecMA	Líquido	25,00	130	864,42	64082,89	68,21
13	Líquido	184,09	10	20,00	4364,59	3,75
14	Líquido	184,15	101,325	20,00	4364,59	3,75
15	Líquido	279,84	50	68,30	20146,21	23,25
16	Bifásico	307,00	50	68,30	20146,21	23,25
17	Vapor	307,00	50	62,07	18268,00	21,08
18	Líquido	51,60	50	62,07	18268,00	21,08
19	Líquido	51,64	101,325	62,07	18268,00	21,08
Triacetina	Líquido	35,00	101,325	20,00	4364,59	3,75
Biodiesel	Líquido	35,00	101,325	62,07	18268,00	21,08
Óleo residual	Líquido	307,00	50	6,22	1878,21	2,18

Tabela A1.4. Composições mássicas - Rota 1, cenário 2

Corrente	Triacetina	MA	Óleo	FAME
Óleo	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
MA	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%
1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
3	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
4	5,49%	72,25%	0,10%	22,16%
5	5,49%	72,25%	0,10%	22,16%
5-1	5,49%	72,25%	0,10%	22,16%
6	5,49%	72,25%	0,10%	22,16%
7	0,06%	99,92%	0,00%	0,03%
8	14,40%	26,84%	0,26%	58,51%
9	0,23%	99,71%	0,00%	0,06%
10	19,62%	0,00%	0,35%	80,03%
11	0,08%	99,89%	0,00%	0,03%
12	0,08%	99,89%	0,00%	0,03%
RecMA	0,07%	99,89%	0,00%	0,03%
13	99,94%	0,00%	0,00%	0,06%
14	99,94%	0,00%	0,00%	0,06%
15	2,22%	0,00%	0,43%	97,36%
16	2,22%	0,00%	0,43%	97,36%
17	2,44%	0,00%	0,19%	97,37%
18	2,44%	0,00%	0,19%	97,37%
19	2,44%	0,00%	0,19%	97,37%

Tabela A1.4. Composições mássicas - Rota 1, cenário 2 (continuação)

Corrente	Triacetina	MA	Óleo	FAME
Triacetina	99,94%	0,00%	0,00%	0,06%
Biodiesel	2,44%	0,00%	0,19%	97,37%
Óleo residual	0,08%	0,00%	2,72%	97,20%

Tabela A1.5. Características físicas - Rota 1, cenário 3

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Óleo	Líquido	25,00	101,325	18,90	16734,91	17,90
MA	Líquido	25,00	101,325	56,44	4181,38	4,45
1	Líquido	25,00	101,325	812,94	75597,25	80,56
2	Líquido	41,61	20000	812,94	75597,25	80,56
2-1	Líquido	80,78	20000	812,94	75597,25	80,56
2-2	Líquido	185,62	20000	812,94	75597,25	80,56
3	Vapor	345,00	20000	812,94	75597,25	80,56
4	Vapor	344,97	20000	812,95	75598,11	81,25
5	Bifásico	210,13	200	812,95	75598,11	81,25
5-1	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6	Bifásico	100,78	200	812,95	75598,11	81,25
7	Vapor	100,78	200	650,74	48245,23	51,35
8	Líquido	100,78	200	162,20	27352,89	29,89
9	Líquido	64,29	130	86,90	6443,66	6,86
10	Líquido	291,39	190	75,30	20909,23	23,04
11	Bifásico	64,85	130	737,64	54688,89	58,21
12	Líquido	25,00	130	737,64	54688,89	58,21
Refluxo-MA	Líquido	25,00	130	737,60	54680,96	58,21
13	Líquido	183,95	10	9,00	1964,65	1,69
14	Líquido	184,01	101,325	9,00	1964,65	1,69
15	Bifásico	244,33	50	66,30	18944,57	21,35
16	Líquido	190,49	10	65,80	18746,40	21,12
17	Líquido	51,61	10	65,80	18746,40	21,12
18	Líquido	51,68	101,325	65,80	18746,40	21,12
Triacetina	Líquido	35,00	101,325	9,00	1964,65	1,69
Biodiesel	Líquido	35,00	101,325	65,80	18746,40	21,12
Óleo residual	Bifásico	294,17	30	0,50	198,18	0,22

Tabela A1.6. Composições Mássicas - Rota 1, cenário 3

Corrente	Triacetina	MA	Óleo	FAME
Óleo	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
MA	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%
1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
3	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
4	5,48%	72,26%	0,11%	22,15%
5	5,48%	72,26%	0,11%	22,15%
5-1	NA	NA	NA	NA
6	5,48%	72,26%	0,11%	22,15%
7	0,08%	99,89%	0,00%	0,03%
8	15,01%	23,52%	0,29%	61,17%
9	0,10%	99,86%	0,00%	0,03%
10	19,61%	0,00%	0,38%	80,01%
11	0,08%	99,88%	0,00%	0,03%
12	0,08%	99,88%	0,00%	0,03%
Refluxo-MA	0,07%	99,89%	0,00%	0,03%
13	99,87%	0,00%	0,00%	0,13%
14	99,87%	0,00%	0,00%	0,13%
15	11,28%	0,00%	0,42%	88,29%
16	11,40%	0,00%	0,03%	88,56%
17	11,40%	0,00%	0,03%	88,56%
18	11,40%	0,00%	0,03%	88,56%
Triacetina	99,87%	0,00%	0,00%	0,13%
Biodiesel	11,40%	0,00%	0,03%	88,56%
Óleo residual	0,00%	0,00%	37,40%	62,60%

Tabela A1.7. Características físicas - Rota 1, cenário 4

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Óleo	Líquido	25,00	101,325	20,31	17983,39	19,24
MA	Líquido	25,00	101,325	60,78	4502,75	4,79
1	Líquido	25,00	101,325	873,59	81237,04	86,57
2	Líquido	41,61	20000	873,59	81237,04	86,57
2-1	Líquido	117,94	20000	873,59	81237,04	86,57
2-2	Líquido	190,24	20000	873,59	81237,04	86,57
3	Vapor	345,00	20000	873,59	81237,04	86,57
4	Vapor	344,92	20000	873,60	81237,88	87,31
5	Bifásico	210,08	200	873,60	81237,88	87,31

Tabela A1.7. Características físicas - Rota 1, cenário 4 (continuação)

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
5-1	Bifásico	127,90	200	873,60	81210,46	87,28
6	Bifásico	96,08	200	873,60	81237,88	87,31
7	Vapor	96,08	200	671,34	49757,35	52,97
8	Líquido	96,08	200	202,25	31480,52	34,34
9	Líquido	64,29	130	121,20	8986,33	9,57
10	Líquido	291,33	190	81,05	22494,20	24,78
11	Bifásico	64,38	130	792,54	58743,68	62,53
12	Líquido	25,00	130	792,54	58743,68	62,53
RecMA	Líquido	25,00	130	792,50	58750,90	62,54
13	Líquido	183,98	10	9,00	1964,54	1,69
14	Líquido	184,04	101,325	9,00	1964,54	1,69
15	Líquido	283,20	50	72,05	20529,66	23,09
16	Bifásico	300,50	50	72,05	20529,66	23,09
17	Vapor	300,50	50	66,62	18893,89	21,20
18	Líquido	51,60	50	66,62	18893,89	21,20
19	Líquido	51,64	101,325	66,62	18893,89	21,20
Triacetina	Líquido	35,00	101,325	9,00	1964,54	1,69
Biodiesel	Líquido	35,00	101,325	66,62	18893,89	21,20
Óleo residual	Líquido	300,50	50	5,43	1635,77	1,89

Tabela A1.8. Composições mássicas - Rota 1, Cenário 4

Corrente	Triacetina	MA	Óleo	FAME
Óleo	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
MA	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%
1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
3	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
4	5,49%	72,25%	0,09%	22,17%
5	5,49%	72,25%	0,09%	22,17%
5-1	5,50%	72,28%	0,06%	22,17%
6	5,49%	72,25%	0,09%	22,17%
7	0,05%	99,93%	0,00%	0,02%
8	14,08%	28,51%	0,24%	57,16%
9	0,10%	99,87%	0,00%	0,03%
10	19,67%	0,00%	0,34%	79,99%
11	0,05%	99,92%	0,00%	0,03%
12	0,05%	99,92%	0,00%	0,03%

Tabela A1.8. Composições mássicas - Rota 1, Cenário 4 (continuação)

Corrente	Triacetina	MA	Óleo	FAME
RecMA	0,07%	99,89%	0,00%	0,03%
13	99,86%	0,00%	0,00%	0,14%
14	99,86%	0,00%	0,00%	0,14%
15	12,00%	0,00%	0,37%	87,63%
16	12,00%	0,00%	0,37%	87,63%
17	13,00%	0,00%	0,17%	86,83%
18	13,00%	0,00%	0,17%	86,83%
19	13,00%	0,00%	0,17%	86,83%
Triacetina	99,86%	0,00%	0,00%	0,14%
Biodiesel	13,00%	0,00%	0,17%	86,83%
Óleo residual	0,48%	0,00%	2,71%	96,81%

Tabela A1.9. Características físicas - Rota 1, cenário 5

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Óleo	Líquido	25,00	101,325	21,50	19037,07	20,36
MA	Líquido	25,00	101,325	61,28	4539,52	4,83
1	Líquido	25,00	101,325	924,78	85997,11	91,64
2	Líquido	41,61	20000	924,78	85997,11	91,64
2-1	Líquido	80,81	20000	924,78	85996,96	91,64
2-2	Líquido	183,53	20000	924,78	85996,96	91,64
3	Vapor	345,00	20000	924,78	85997,11	91,64
4	Vapor	344,92	20000	924,78	85997,38	92,39
5	Bifásico	210,16	200	924,78	85997,38	92,39
5-1	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6	Bifásico	101,99	200	924,78	85997,38	92,39
7	Vapor	101,99	200	752,30	55779,04	59,37
8	Líquido	101,99	200	172,48	30218,34	33,02
9	Líquido	64,28	130	89,75	6650,86	7,08
10	Líquido	292,52	190	82,73	23567,48	25,94
11	Bifásico	65,86	130	842,05	62429,91	66,45
12	Líquido	25,00	130	842,05	62429,91	66,45
Refluxo-MA	Líquido	25,00	130	842,00	62420,52	66,44
13	Líquido	183,78	10	18,00	3928,13	3,38
14	Líquido	183,84	101,325	18,00	3928,13	3,38
15	Líquido	276,50	50	64,73	19639,35	22,56
16	Líquido	213,53	10	60,40	17743,56	20,44
17	Líquido	51,60	10	60,40	17743,56	20,44
18	Líquido	51,67	101,325	60,40	17743,56	20,44
Triacetina	Líquido	35,00	101,325	18,00	3928,13	3,38

Tabela A1.9. Características físicas - Rota 1, cenário 5 (continuação)

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Biodiesel	Líquido	35,00	101,325	60,40	17743,56	20,44
Óleo residual	Líquido	298,05	30	4,33	1895,79	2,12

Tabela A1.10. Composições mássicas - Rota 1, cenário 5

Corrente	Triacetina	MA	Óleo	FAME
Óleo	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
MA	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%
1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
3	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
4	5,24%	72,51%	1,11%	21,14%
5	5,24%	72,51%	1,11%	21,14%
5-1	NA	NA	NA	NA
6	5,24%	72,51%	1,11%	21,14%
7	0,09%	99,87%	0,00%	0,04%
8	14,73%	22,00%	3,16%	60,10%
9	0,03%	99,95%	0,00%	0,02%
10	18,88%	0,00%	4,05%	77,06%
11	0,08%	99,88%	0,00%	0,04%
12	0,08%	99,88%	0,00%	0,04%
Refluxo-MA	0,07%	99,89%	0,00%	0,03%
13	99,93%	0,00%	0,00%	0,06%
14	99,93%	0,00%	0,00%	0,06%
15	2,67%	0,00%	4,86%	92,46%
16	2,96%	0,00%	0,20%	96,84%
17	2,96%	0,00%	0,20%	96,84%
18	2,96%	0,00%	0,20%	96,84%
Triacetina	99,93%	0,00%	0,00%	0,06%
Biodiesel	2,96%	0,00%	0,20%	96,84%
Óleo residual	0,00%	0,00%	48,50%	51,50%

Tabela A1.11. Características físicas - Rota 1, cenário 6

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m ³ /h]
Óleo	Líquido	25,00	101,325	19,74	17478,68	18,70
MA	Líquido	25,00	101,325	56,24	4165,95	4,44
1	Líquido	25,00	101,325	849,08	78957,34	84,14
2	Líquido	41,61	20000	849,08	78957,34	84,14
2-1	Líquido	78,74	20000	849,08	78957,21	84,14
2-2	Líquido	183,60	20000	849,08	78957,21	84,14
3	Vapor	345,00	20000	849,08	78957,34	84,14
4	Vapor	345,07	20000	849,08	78958,28	84,83
5	Bifásico	210,30	200	849,08	78958,28	84,83
5-1	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6	Bifásico	100,66	200	849,08	78958,28	84,83
7	Vapor	100,66	200	685,02	50785,14	54,06
8	Líquido	100,66	200	164,06	28173,14	30,77
9	Líquido	64,29	130	88,05	6530,82	6,95
10	Líquido	292,52	190	76,01	21642,32	23,82
11	Bifásico	64,98	130	773,07	57315,96	61,01
12	Líquido	25,00	130	773,07	57315,96	61,01
Refluxo-MA	Líquido	25,00	130	773,10	57312,71	61,01
13	Líquido	183,97	10	9,00	1964,19	1,69
14	Líquido	184,03	101,325	9,00	1964,19	1,69
15	Líquido	284,92	50	67,01	19678,13	22,13
16	Líquido	190,43	10	65,00	18539,62	20,88
17	Líquido	51,60	10	65,00	18539,62	20,88
18	Líquido	51,67	101,325	65,00	18539,62	20,88
Triacetina	Líquido	35,00	101,325	9,00	1964,19	1,69
Biodiesel	Líquido	35,00	101,325	65,00	18539,62	20,88
Óleo residual	Bifásico	312,65	30	2,01	1138,50	1,25

Tabela A1.12. Composições mássicas - Rota 1, cenário 6

Corrente	Triacetina	MA	Óleo	FAME
Óleo	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
MA	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%
1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-1	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
2-2	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
3	0,05%	77,79%	22,14%	0,02%
4	5,24%	72,50%	1,09%	21,17%
5	5,24%	72,50%	1,09%	21,17%

Tabela A1.12. Composições mássicas - Rota 1, cenário 6 (continuação)

Corrente	Triacetina	MA	Óleo	FAME
5-1	NA	NA	NA	NA
6	5,24%	72,50%	1,09%	21,17%
7	0,08%	99,89%	0,00%	0,03%
8	14,55%	23,14%	3,06%	59,26%
9	0,14%	99,82%	0,00%	0,04%
10	18,90%	0,00%	3,98%	77,13%
11	0,09%	99,88%	0,00%	0,03%
12	0,09%	99,88%	0,00%	0,03%
Refluxo-MA	0,07%	99,89%	0,00%	0,03%
13	99,87%	0,00%	0,00%	0,13%
14	99,87%	0,00%	0,00%	0,13%
15	10,81%	0,00%	4,38%	84,81%
16	11,48%	0,00%	0,25%	88,27%
17	11,48%	0,00%	0,25%	88,27%
18	11,48%	0,00%	0,25%	88,27%
Triacetina	99,87%	0,00%	0,00%	0,13%
Biodiesel	11,48%	0,00%	0,25%	88,27%
Óleo residual	0,00%	0,00%	71,52%	28,48%

Tabela A1.13. Características físicas - Rota 2

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Óleo	Líquido	25,00	101,325	21,00	18594,35	19,89
Ácido Acético	Líquido	25,00	101,325	57,65	3461,83	3,29
1	Líquido	25,00	101,325	1113,42	84268,24	82,35
2	Líquido	40,70	20000	1113,42	84268,24	82,35
2-1	Líquido	172,25	20000	1113,42	84268,24	82,35
2-2	Líquido	210,92	20000	1113,42	84268,24	82,35
3	Líquido	300,00	20000	1113,42	84268,24	82,35
4	Vapor	299,92	20000	0,00	0,00	0,00
5	Líquido	299,92	20000	1113,42	84268,30	83,25
6	Bifásico	189,20	200	1113,42	84268,30	83,25
7	Bifásico	145,59	200	1113,42	84268,30	83,25
8	Vapor	145,59	200	443,19	26653,89	25,35
9	Líquido	145,59	200	670,23	57614,40	57,90
10	Líquido	126,05	130	591,50	35539,50	33,80
11	Bifásico	297,27	190	78,73	22074,90	24,10
12	Bifásico	126,07	130	1034,69	62193,40	59,15
13	Bifásico	117,81	101,325	1034,69	62193,40	59,15
14	Líquido	25,00	101,325	1034,69	62193,40	59,15
RecAcAc	Líquido	25,00	101,325	1034,77	62212,06	59,16

Tabela A1.13. Características físicas - Rota 2 (continuação)

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
15	Bifásico	285,13	101,325	78,73	22074,90	24,10
15-1	Líquido	182,20	101,325	78,73	22074,90	24,10
16	Líquido	25,00	101,325	78,73	22074,90	24,10
Água Lavagem	Líquido	25,00	101,325	1,00	18,02	0,02
v1	Vapor	25,00	101,325	0,00	0,00	0,00
17	Líquido	25,00	101,325	70,51	20105,03	22,39
18	Líquido	25,00	101,325	9,22	1989,71	1,73
Água de Lavagem 2	Líquido	25,00	101,325	50,00	900,76	0,90
v2	Vapor	25,00	101,325	0,00	0,00	0,00
19	Líquido	25,00	101,325	112,84	20269,64	22,64
20	Líquido	25,00	101,325	7,68	736,15	0,65
Água de Lavagem 3	Líquido	25,00	101,325	40,00	720,60	0,72
v3	Vapor	25,00	101,325	0,00	0,00	0,00
21	Líquido	25,00	101,325	132,59	20058,59	22,52
22	Líquido	25,00	101,325	20,24	931,64	0,85
23	Líquido	25,05	170	132,59	20058,59	22,52
24	Bifásico	118,24	170	132,59	20058,59	22,52
25-Efluente 1	Líquido	99,59	100	68,50	1237,64	1,24
26	Líquido	313,54	160	64,09	18821,03	21,28
26-1	Líquido	232,05	160	64,09	18821,03	21,28
27	Líquido	102,30	160	64,09	18821,03	21,28
28	Líquido	25,00	101,325	37,14	3657,50	3,22
29	Líquido	25,04	170	37,14	3657,50	3,22
30	Líquido	123,25	170	37,14	3657,50	3,22
31-Efluente 2	Líquido	99,60	100	22,42	423,78	0,42
32	Líquido	278,19	160	14,72	3230,01	2,80
33	Bifásico	259,29	101,325	14,72	3230,01	2,80
33-1	Líquido	123,25	101,325	14,72	3230,01	2,80
Triacetina	Líquido	25,00	101,325	14,72	3230,01	2,80
Metanol	Líquido	25,00	101,325	81,93	2625,31	3,30
34	Líquido	60,00	101,325	466,03	31695,84	37,46
35	Líquido	65,83	10000	466,03	31695,84	37,46
35-1	Líquido	195,63	10000	466,03	31695,84	37,46
36'-1	Líquido	225,39	10000	466,03	31695,84	37,46
36	Bifásico	300,00	10000	466,03	31695,84	37,46
37*	Bifásico	299,98	10000	466,03	31695,92	37,32
38	Bifásico	218,92	200	466,03	31695,92	37,32
39	Bifásico	100,00	200	466,03	31695,92	37,32
40	Bifásico	70,97	130	320,01	10249,54	12,88
41	Líquido	106,39	190	146,02	21446,39	24,44
42	Bifásico	64,50	101,325	320,01	10249,54	12,88
43	Líquido	25,00	101,325	320,01	10249,54	12,88
v4	Vapor	106,39	190	0,00	0,00	0,00

Tabela A1.13. Características físicas - Rota 2 (continuação)

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
44	Líquido	106,39	190	91,17	20240,68	23,24
43 - Efluente 3	Líquido	106,39	190	54,85	1205,71	1,20
45	Bifásico	184,19	190	91,17	20240,68	23,24
46	Bifásico	178,00	30	91,17	20240,68	23,24
47 - Efluente 4	Bifásico	23,25	10	30,00	2136,57	2,22
48	Líquido	287,14	30	61,17	18104,11	21,02
49	Líquido	287,20	101,325	61,17	18104,11	21,02
Biodiesel	Líquido	25,00	101,325	61,17	18104,11	21,02

Tabela A1.14. Composições mássicas - Rota 2

Corrente	Óleo	Ácidos Graxos	Água	Metanol	Triacetina	Ácido Acético	FAME	Glicerol
Óleo	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ácido Acético	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%
1	22,07%	0,03%	0,00%	0,00%	0,08%	77,82%	0,00%	0,00%
2	22,07%	0,03%	0,00%	0,00%	0,08%	77,82%	0,00%	0,00%
2-1	22,07%	0,03%	0,00%	0,00%	0,08%	77,82%	0,00%	0,00%
2-2	22,07%	0,03%	0,00%	0,00%	0,08%	77,82%	0,00%	0,00%
3	22,07%	0,03%	0,00%	0,00%	0,08%	77,82%	0,00%	0,00%
4	0,00%	2,28%	0,00%	0,00%	11,40%	86,32%	0,00%	0,00%
5	1,88%	19,35%	0,00%	0,00%	5,06%	73,71%	0,00%	0,00%
6	1,88%	19,35%	0,00%	0,00%	5,06%	73,71%	0,00%	0,00%
7	1,88%	19,35%	0,00%	0,00%	5,06%	73,71%	0,00%	0,00%
8	0,00%	0,07%	0,00%	0,00%	0,13%	99,80%	0,00%	0,00%
9	2,74%	28,27%	0,00%	0,00%	7,34%	61,64%	0,00%	0,00%
10	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,07%	99,93%	0,00%	0,00%
11	7,16%	73,79%	0,00%	0,00%	19,05%	0,00%	0,00%	0,00%
12	0,00%	0,03%	0,00%	0,00%	0,09%	99,87%	0,00%	0,00%
13	0,00%	0,03%	0,00%	0,00%	0,09%	99,87%	0,00%	0,00%
14	0,00%	0,03%	0,00%	0,00%	0,09%	99,87%	0,00%	0,00%
RecAcAc	0,00%	0,04%	0,00%	0,00%	0,12%	99,84%	0,00%	0,00%
15	7,16%	73,79%	0,00%	0,00%	19,05%	0,00%	0,00%	0,00%
15-1	7,16%	73,79%	0,00%	0,00%	19,05%	0,00%	0,00%	0,00%
16	7,16%	73,79%	0,00%	0,00%	19,05%	0,00%	0,00%	0,00%
Água Lavagem	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
v1	0,15%	2,04%	91,31%	0,00%	6,06%	0,44%	0,00%	0,00%
17	7,87%	80,72%	0,07%	0,00%	11,34%	0,00%	0,00%	0,00%
18	0,00%	3,11%	0,16%	0,00%	96,72%	0,00%	0,00%	0,00%

Tabela A1.14. Composições mássicas - Rota 2 (continuação)

Corrente	Óleo	Ácidos Graxos	Água	Metanol	Triacetina	Ácido Acético	FAME	Glicerol
Água de Lavagem 2	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
v2	0,00%	0,04%	99,87%	0,00%	0,08%	0,01%	0,00%	0,00%
19	7,80%	79,99%	4,10%	0,00%	8,11%	0,00%	0,00%	0,00%
20	0,00%	2,17%	11,52%	0,00%	86,31%	0,00%	0,00%	0,00%
Água de Lavagem 3	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
v3	0,00%	0,02%	99,92%	0,00%	0,05%	0,00%	0,00%	0,00%
21	7,88%	80,81%	6,17%	0,00%	5,14%	0,00%	0,00%	0,00%
22	0,00%	0,50%	33,68%	0,00%	65,81%	0,00%	0,00%	0,00%
23	7,88%	80,81%	6,17%	0,00%	5,14%	0,00%	0,00%	0,00%
24	7,88%	80,81%	6,17%	0,00%	5,14%	0,00%	0,00%	0,00%
25- Efluente 1	0,00%	0,20%	99,68%	0,00%	0,10%	0,02%	0,00%	0,00%
26	8,40%	86,11%	0,02%	0,00%	5,47%	0,00%	0,00%	0,00%
26-1	8,40%	86,11%	0,02%	0,00%	5,47%	0,00%	0,00%	0,00%
27	8,40%	86,11%	0,02%	0,00%	5,47%	0,00%	0,00%	0,00%
28	0,00%	2,26%	10,99%	0,00%	86,75%	0,00%	0,00%	0,00%
29	0,00%	2,26%	10,99%	0,00%	86,75%	0,00%	0,00%	0,00%
30	0,00%	2,26%	10,99%	0,00%	86,75%	0,00%	0,00%	0,00%
31- Efluente 2	0,01%	0,28%	94,87%	0,00%	4,83%	0,01%	0,00%	0,00%
32	0,00%	2,51%	0,00%	0,00%	97,49%	0,00%	0,00%	0,00%
33	0,00%	2,51%	0,00%	0,00%	97,49%	0,00%	0,00%	0,00%
33-1	0,00%	2,51%	0,00%	0,00%	97,49%	0,00%	0,00%	0,00%
Triacetina	0,00%	2,51%	0,00%	0,00%	97,49%	0,00%	0,00%	0,00%
Metanol	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
34	4,99%	51,13%	0,03%	40,60%	3,25%	0,00%	0,00%	0,00%
35	4,99%	51,13%	0,03%	40,60%	3,25%	0,00%	0,00%	0,00%
35-1	4,99%	51,13%	0,03%	40,60%	3,25%	0,00%	0,00%	0,00%
36'-1	4,99%	51,13%	0,03%	40,60%	3,25%	0,00%	0,00%	0,00%
36	4,99%	51,13%	0,03%	40,60%	3,25%	0,00%	0,00%	0,00%
37*	0,00%	2,08%	3,16%	34,49%	3,25%	0,00%	56,50%	0,52%
38	0,00%	2,08%	3,16%	34,49%	3,25%	0,00%	56,50%	0,52%
39	0,00%	2,08%	3,16%	34,49%	3,25%	0,00%	56,50%	0,52%
40	0,00%	0,00%	0,05%	99,95%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
41	0,00%	3,07%	4,64%	3,21%	4,80%	0,00%	83,50%	0,77%
42	0,00%	0,00%	0,05%	99,95%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
43	0,00%	0,00%	0,05%	99,95%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
v4	0,00%	0,00%	59,99%	39,43%	0,28%	0,00%	0,30%	0,00%
44	0,00%	3,26%	0,53%	2,83%	4,85%	0,00%	88,48%	0,06%
43 - Efluente 3	0,00%	0,00%	73,72%	9,67%	4,03%	0,00%	0,00%	12,57%
45	0,00%	3,26%	0,53%	2,83%	4,85%	0,00%	88,48%	0,06%
46	0,00%	3,26%	0,53%	2,83%	4,85%	0,00%	88,48%	0,06%

Tabela A1.14. Composições mássicas - Rota 2 (continuação)

Corrente	Óleo	Ácidos Graxos	Água	Metanol	Triacetina	Ácido Acético	FAME	Glicerol
47 - Efluente 4	0,00%	0,28%	5,00%	26,79%	45,90%	0,00%	21,41%	0,61%
48	0,00%	3,61%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	96,39%	0,00%
49	0,00%	3,61%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	96,39%	0,00%
Biodiesel	0,00%	3,61%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	96,39%	0,00%

Tabela A1.15. Características físicas - Rota 3, cenário 1

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m ³ /h]
Oleo	Líquido	25,00	101,325	20,00	17708,90	18,94
DMC	Líquido	25,00	101,325	39,69	3574,83	5,02
1	Líquido	25,00	101,325	821,79	90102,44	120,47
2	Líquido	39,19	15000	821,79	90102,44	120,47
2-1	Líquido	81,00	15000	821,79	90102,44	120,47
2-2	Líquido	236,62	15000	821,79	90102,44	120,47
3	Vapor	325,00	15000	821,79	90102,44	120,47
4	Vapor	324,97	15000	841,58	90102,45	121,54
5	Bifásico	243,08	200	841,58	90102,45	121,54
6	Bifásico	112,06	200	841,58	90102,45	121,54
7	Vapor	112,06	200	478,78	43268,60	60,67
8	Líquido	112,06	200	362,81	46833,85	60,87
9	Líquido	93,50	130	283,30	25537,42	35,83
10	Líquido	213,39	190	79,51	21296,43	25,04
11	Bifásico	93,71	130	762,08	68806,02	96,50
12	Bifásico	85,90	101,325	762,08	68806,02	96,50
13	Bifásico	85,75	101,325	762,08	68806,02	96,50
14	Líquido	25,00	101,325	762,08	68806,02	96,50
Rec-DMC	Líquido	25,00	101,325	762,10	68818,71	96,51
15	Líquido	121,86	10	19,80	3510,30	4,40
16	Líquido	121,94	101,325	19,80	3510,30	4,40
Dicarbonato de glicerol	Líquido	35,00	101,325	19,80	3510,30	4,40
17	Líquido	232,11	20	59,71	17786,12	20,64
18	Líquido	202,60	10	59,40	17578,56	20,42
19	Líquido	202,66	101,325	59,40	17578,56	20,42
Biodiesel	Líquido	35,00	101,325	59,40	17578,56	20,42
Óleo Residual	Líquido	310,60	19	0,31	207,56	0,22

Tabela A1.16. Composições mássicas - Rota 3, cenário 1

Corrente	FAME	DCG	OLEO	DMC
Oleo	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
DMC	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%
1	0,05%	0,31%	19,65%	79,98%
2	0,05%	0,31%	19,65%	79,98%
2-1	0,05%	0,31%	19,65%	79,98%
2-2	0,05%	0,31%	19,65%	79,98%
3	0,05%	0,31%	19,65%	79,98%
4	19,59%	4,18%	0,20%	76,02%
5	19,59%	4,18%	0,20%	76,02%
6	19,59%	4,18%	0,20%	76,02%
7	0,09%	0,55%	0,00%	99,37%
8	37,62%	7,54%	0,38%	54,46%
9	0,00%	0,14%	0,00%	99,86%
10	82,72%	16,42%	0,85%	0,01%
11	0,05%	0,40%	0,00%	99,55%
12	0,05%	0,40%	0,00%	99,55%
13	0,05%	0,40%	0,00%	99,55%
14	0,05%	0,40%	0,00%	99,55%
Rec-DMC	0,07%	0,41%	0,00%	99,52%
15	1,79%	98,12%	0,01%	0,08%
16	1,79%	98,12%	0,01%	0,08%
Dicarbonato de glicerol	1,79%	98,12%	0,01%	0,08%
17	98,70%	0,29%	1,01%	0,00%
18	99,68%	0,30%	0,02%	0,00%
19	99,68%	0,30%	0,02%	0,00%
Biodiesel	99,68%	0,30%	0,02%	0,00%
Óleo Residual	15,28%	0,00%	84,72%	0,00%

Tabela A1.17. Características físicas - Rota 3, cenário 2

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Oleo	Líquido	25,00	101,325	16,84	14910,89	15,95
DMC	Líquido	25,00	101,325	33,50	3017,93	4,23
1	Líquido	25,00	101,325	691,94	75866,22	101,44
2	Líquido	39,19	15000	691,94	75866,22	101,44
2-1	Líquido	75,89	15000	691,94	75868,25	101,44
2-2	Líquido	231,57	15000	691,94	75868,25	101,44
3	Vapor	325,00	15000	691,94	75866,22	101,44
4	Vapor	325,05	15000	708,61	75866,23	102,33
5	Bifásico	243,12	200	708,61	75866,23	102,33
6	Bifásico	112,07	200	708,61	75866,23	102,33

Tabela A1.17. Características físicas - Rota 3, cenário 2 (continuação)

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
7	Vapor	112,07	200	405,10	36610,93	51,33
8	Líquido	112,07	200	303,51	39255,29	51,00
9	Líquido	93,49	130	236,50	21311,71	29,90
10	Líquido	213,27	190	67,01	17943,58	21,10
11	Bifásico	93,70	130	641,60	57922,64	81,24
12	Bifásico	85,89	101,325	641,60	57922,64	81,24
13	Bifásico	85,76	101,325	641,60	57922,64	81,25
14	Líquido	25,00	101,325	641,60	57922,64	81,24
Rec-DMC	Líquido	25,00	101,325	641,60	57937,39	81,25
15	Líquido	113,88	10	66,80	17783,14	20,93
16	Líquido	113,95	101,325	66,80	17783,14	20,93
Biodiesel	Líquido	35,00	101,325	66,80	17783,14	20,93
Óleo Residual	Líquido	336,06	20	0,21	160,44	0,17

Tabela A1.18. Composições mássicas - Rota 3, cenário 2

Corrente	FAME	DCG	OLEO	DMC
Oleo	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
DMC	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%
1	0,05%	0,31%	19,65%	79,98%
2	0,05%	0,31%	19,65%	79,98%
2-1	0,05%	0,31%	19,66%	79,98%
2-2	0,05%	0,31%	19,66%	79,98%
3	0,05%	0,31%	19,65%	79,98%
4	19,59%	4,18%	0,21%	76,02%
5	19,59%	4,18%	0,21%	76,02%
6	19,59%	4,18%	0,21%	76,02%
7	0,09%	0,55%	0,00%	99,36%
8	37,78%	7,57%	0,40%	54,26%
9	0,00%	0,08%	0,00%	99,92%
10	82,64%	16,47%	0,87%	0,02%
11	0,05%	0,38%	0,00%	99,57%
12	0,05%	0,38%	0,00%	99,57%
13	0,05%	0,38%	0,00%	99,57%
14	0,05%	0,38%	0,00%	99,57%
Rec-DMC	0,07%	0,41%	0,00%	99,52%
15	83,32%	16,62%	0,04%	0,02%
16	83,32%	16,62%	0,04%	0,02%
Biodiesel	83,32%	16,62%	0,04%	0,02%
Óleo Residual	7,42%	0,00%	92,58%	0,00%

Tabela A1.19. Características físicas - Rota 3, cenário 3

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Oleo	Líquido	25,00	101,325	21,00	18594,35	19,89
DMC	Líquido	25,00	101,325	39,94	3597,72	5,05
1	Líquido	25,00	101,325	863,04	94636,64	126,53
2	Líquido	39,19	15000	863,04	94636,64	126,53
2-1	Líquido	75,95	15000	863,04	94628,15	126,52
2-2	Líquido	231,29	15000	863,04	94628,15	126,52
3	Vapor	325,00	15000	863,04	94636,64	126,53
4	Vapor	324,93	15000	882,99	94636,64	127,61
5	Bifásico	243,10	200	882,99	94636,64	127,61
6	Bifásico	112,13	200	882,99	94636,64	127,61
7	Vapor	112,13	200	517,86	46802,23	65,62
8	Líquido	112,13	200	365,13	47834,40	61,98
9	Líquido	93,52	130	284,20	25631,11	35,96
10	Líquido	213,65	190	80,93	22203,30	26,03
11	Bifásico	93,75	130	802,06	72433,34	101,58
12	Bifásico	85,95	101,325	802,06	72433,34	101,58
13	Bifásico	85,77	101,325	802,06	72433,34	101,58
14	Líquido	25,00	101,325	802,06	72433,34	101,58
Rec-DMC	Líquido	25,00	101,325	802,10	72444,57	101,59
15	Líquido	122,09	10	20,20	3579,14	4,48
16	Líquido	122,17	101,325	20,20	3579,14	4,48
Dicarbonato de Glicerol	Líquido	35,00	101,325	20,20	3579,14	4,48
17	Líquido	271,64	20	60,73	18624,15	21,54
18	Líquido	245,99	10	59,70	17714,70	20,57
19	Líquido	246,06	101,325	59,70	17714,70	20,57
Biodiesel	Líquido	35,00	101,325	59,70	17714,70	20,57
Oleo Residual	Bifásico	402,29	19	1,03	909,45	0,97

Tabela A1.20. Composições mássicas - Rota 3, cenário 3

Corrente	FAME	DCG	OLEO	DMC
Oleo	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
DMC	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%
1	0,05%	0,34%	19,65%	79,96%
2	0,05%	0,34%	19,65%	79,96%
2-1	0,05%	0,31%	19,66%	79,98%
2-2	0,05%	0,31%	19,66%	79,98%
3	0,05%	0,34%	19,65%	79,96%
4	18,80%	4,06%	0,98%	76,16%
5	18,80%	4,06%	0,98%	76,16%

Tabela A1.20. Composições mássicas - Rota 3, cenário 3 (continuação)

Corrente	FAME	DCG	OLEO	DMC
6	18,80%	4,06%	0,98%	76,16%
7	0,08%	0,55%	0,00%	99,36%
8	37,12%	7,48%	1,94%	53,46%
9	0,00%	0,24%	0,00%	99,76%
10	79,97%	15,85%	4,18%	0,01%
11	0,06%	0,44%	0,00%	99,50%
12	0,06%	0,44%	0,00%	99,50%
13	0,06%	0,44%	0,00%	99,50%
14	0,06%	0,44%	0,00%	99,50%
Rec-DMC	0,07%	0,45%	0,00%	99,48%
15	1,63%	98,30%	0,00%	0,07%
16	1,63%	98,30%	0,00%	0,07%
Dicarbonato de Glicerol	1,63%	98,30%	0,00%	0,07%
17	95,02%	0,00%	4,98%	0,00%
18	99,88%	0,00%	0,12%	0,00%
19	99,88%	0,00%	0,12%	0,00%
Biodiesel	99,88%	0,00%	0,12%	0,00%
Oleo Residual	0,38%	0,00%	99,62%	0,00%

Tabela A1.21. Características físicas - Rota 3, cenário 4

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Oleo	Líquido	25,00	101,325	17,50	15495,29	16,57
DMC	Líquido	25,00	101,325	33,27	2996,98	4,21
1	Líquido	25,00	101,325	718,97	78831,68	105,40
2	Líquido	39,19	15000	718,97	78831,68	105,40
2-1	Líquido	75,93	15000	718,97	78831,68	105,40
2-2	Líquido	231,53	15000	718,97	78831,68	105,40
3	Vapor	325,00	15000	718,97	78831,68	105,40
4	Vapor	325,05	15000	735,59	78831,68	106,30
5	Bifásico	243,18	200	735,59	78831,68	106,30
6	Bifásico	112,12	200	735,59	78831,68	106,30
7	Vapor	112,12	200	432,97	39129,94	54,87
8	Líquido	112,12	200	302,63	39701,74	51,43
9	Líquido	93,50	130	235,20	21201,30	29,74
10	Líquido	213,60	190	67,43	18500,44	21,69
11	Bifásico	93,73	130	668,17	60331,24	84,61
12	Bifásico	85,93	101,325	668,17	60331,24	84,61
13	Bifásico	85,77	101,325	668,17	60331,24	84,61
14	Líquido	25,00	101,325	668,17	60331,24	84,61

Tabela A1.21. Características físicas - Rota 3, cenário 4 (continuação)

Corrente	Estado Físico	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão Molar [kgmole/h]	Vazão Mássica [kg/h]	Vazão Volumétrica [m3/h]
Rec-DMC	Líquido	25,00	101,325	668,20	60339,41	84,62
15	Líquido	114,05	10	66,58	17751,76	20,89
16	Líquido	114,12	101,325	66,58	17751,76	20,89
Biodiesel	Líquido	35,00	101,325	66,58	17751,76	20,89
Óleo Residual	Líquido	415,83	20	0,85	748,68	0,80

Tabela A1.22. Composições mássicas - Rota 3, cenário 4

Corrente	FAME	DCG	OLEO	DMC
Oleo	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
DMC	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%
1	0,05%	0,31%	19,66%	79,98%
2	0,05%	0,31%	19,66%	79,98%
2-1	0,05%	0,31%	19,66%	79,98%
2-2	0,05%	0,31%	19,66%	79,98%
3	0,05%	0,31%	19,66%	79,98%
4	18,81%	4,03%	0,99%	76,18%
5	18,81%	4,03%	0,99%	76,18%
6	18,81%	4,03%	0,99%	76,18%
7	0,08%	0,55%	0,00%	99,36%
8	37,26%	7,45%	1,96%	53,33%
9	0,00%	0,14%	0,00%	99,86%
10	79,95%	15,83%	4,20%	0,01%
11	0,06%	0,41%	0,00%	99,54%
12	0,06%	0,41%	0,00%	99,54%
13	0,06%	0,41%	0,00%	99,54%
14	0,06%	0,41%	0,00%	99,54%
Rec-DMC	0,07%	0,41%	0,00%	99,52%
15	83,32%	16,50%	0,16%	0,02%
16	83,32%	16,50%	0,16%	0,02%
Biodiesel	83,32%	16,50%	0,16%	0,02%
Óleo Residual	0,01%	0,00%	99,99%	0,00%

ANEXO 2 – DIMENSÕES E INFORMAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS

Tabela A2.1. Equipamentos Rota 1, Cenário 1

Bombas				
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3	
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão	
Vazão Volumétrica (m³/h)	86,43	86,38	86,32	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	4898,7	5000,0	5000,0	
Potência (HP)	191,27	195,05	194,92	
Eletricidade (KW)	142,63	145,45	145,35	
Custo (US\$)	29.974,50	30.503,67	30.484,81	
	Pump-1-4	Pump-2	Pump-3	
Tipo da bomba	Pistão	Engrenagem externa	Centrífuga	
Vazão Volumétrica (m³/h)	86,25	4,51	21,35	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	5000,0	91,3	130,0	
Potência (HP)	194,77	0,26	2,39	
Eletricidade (KW)	145,24	0,19	1,78	
Custo (US\$)	30.463,95	7.571,27	4.828,20	
Trocadores de Calor				
	TC-1	TC-2	TC-3	TC-4
Calor Trocado (MegaKJ/h)	8,06	18,85	30,16	0,21
Área de Troca Térmica (m²)	378,00	3.402,09	96,85	1,45
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	409,15	409,15	4.091,50	2.045,75
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	47.869,19	5.132,37
Corrente Quente/Corrente Fria	16 / 2	5 / 2-1	V. superaq. / 2-2	5-1 / Água de resf.
Custo (US\$)	235.352,23	1.438.227,16	118.596,15	5.141,89
	TC-5	TC-6	TC-7	
Calor Trocado (MegaKJ/h)	27,29	1,23	0,57	
Área de Troca Térmica (m²)	242,01	11,72	106,85	
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	3.068,63	2.045,75	409,15	
Vazão de Utilidade (Kg/h)	1.459.640,29	29.532,00	13.649,11	
Corrente Quente/Corrente Fria	11 / Amônia	14 / Água de resf.	18 / Água de resf.	
Custo (US\$)	61.100,08	7.024,76	41.428,24	
Colunas de Destilação				
	CoIAtm-1	CoIVác-1	CoIVác-2	
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	106,02 / 284,32	216,29 / 303,11	271,1 / 288,39	
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 / 190	30 / 50	20 / 30	
Altura/Diâmetro (m)	9,08 / 1,46	13,8 / 1,79	5,6 / 1,46	
Número de Estágios Teóricos	5,00	7,00	2,00	
Diâmetro do recheio (in.)	2	2	2	
Razão de Refluxo (molar)	1,00	6,00	0,50	
Custo do condensador (US\$)	65.935,98	49.415,83	35.789,65	
U condensador (kJ/°C-m²-h)	409,15	409,15	409,15	
Calor do Condensador (MkJ/h)	5,90	10,68	6,69	
Custo do Refervedor (US\$)	134.442,02	125.095,53	144.538,15	

Tabela A2.1. Equipamentos Rota 1, Cenário 1 (continuação)

Colunas de Destilação			
	ColAtm-1	ColVác-1	ColVác-2
U refervedor (kJ/°C-m ² -h)	4.091,50	4.091,50	4.091,50
Calor do Refervedor (MkJ/h)	15,77	10,42	3,55
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	37460,217	27545,79305	8619,436334
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	141181,129	255477,1794	160085,7968
Custo Total (US\$)	300.472,08	387.756,56	241.646,63

Reator PFR-101		Expansor K-101	
Volume requerido (m ³)	392,01	Potência (hp)	3224,77
Diâmetro (m)	5,50	Eletricidade (KW)	2404,71
Comprimento (m)	16,50	Custo (US\$)	447.080,58
Pressão (kpa)	2000		
Temperatura de operação (°C)	345		
Espessura (cm)	11,5		
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	57767,75		
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63		
Custo (US\$)	7.815.878,65		

Flash V-101	
Volume requerido (m ³)	169,92
Diâmetro (m)	5,19
Altura (m)	8,05
Pressão (kpa)	200
Temperatura de operação (°C)	101,81
Espessura (cm)	0,25
Custo Total (US\$)	187.445,67

Tabela A2.2. Equipamentos Rota 1, Cenário 2

Bombas			
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	94,82	94,77	94,70
Acréscimo de Pressão (Kpa)	4898,7	5000,0	5000,0
Potência (HP)	209,57	213,71	213,56
Eletricidade (KW)	156,27	159,36	159,25
Custo (US\$)	32.515,62	33.085,05	33.064,76

	Pump-1-4	Pump-2	Pump-3
Tipo da bomba	Pistão	Engrenagem externa	Centrífuga
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	94,63	4,44	21,61
Acréscimo de Pressão (Kpa)	5000,0	91,3	130,0
Potência (HP)	213,40	0,25	2,41
Eletricidade (KW)	159,13	0,19	1,80
Custo (US\$)	33.042,33	7.526,50	4.832,68

Tabela A2.2. Equipamentos Rota 1, Cenário 2 (continuação)

Trocadores de Calor				
	TC-1	TC-2	TC-3	TC-4
Calor Trocado (MegaKJ/h)	14,43	14,62	33,55	7,59
Área de Troca Térmica (m ²)	589,29	2.490,85	107,72	44,00
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m ² -h)	409,15	409,15	4.091,50	2.045,75
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	52.950,20	181.672,86
Corrente Quente/Corrente Fria	17 / 2	5 / 2-1	V. supera. / 2-2	5-1 / Água de resf.
Custo (US\$)	316.324,95	1.055.111,87	181.040,85	31.858,03
	TC-5	TC-6	TC-7	TC-8
Calor Trocado (MegaKJ/h)	28,81	1,23	1,23	0,58
Área de Troca Térmica (m ²)	253,34	11,72	13,78	108,47
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m ² -h)	3.068,63	2.045,75	1.022,88	409,15
Vazão de Utilidade (Kg/h)	1.541.014,23	29.529,92	2.864,29	13.856,38
Corrente Quente/Corrente Fria	11 / Amônia	14 / Água de resf.	15 / V. Superaq.	19 / Água de resf.
Custo (US\$)	63.745,22	4.127,17	10.708,67	42.516,17
Colunas de Destilação			Expansor K-101	
	ColAtm-1	ColVác-1	Potência (hp)	3541,20
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	86,81 / 258,22	216,22 / 279,84	Eletricidade (KW)	2640,67
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 / 190	30 / 50	Custo (US\$)	482.296,26
Altura/Diâmetro (m)	9,31 / 1,59	13,58 / 1,66		
Número de Estágios Teóricos	5,00	7		
Diâmetro do recheio (in.)	2	2		
Razão de Refluxo (molar)	1,00	6,00		
Custo do condensador (US\$)	79.809,59	49.410,49		
U condensador (kJ/°C-m ² -h)	409,15	409,15		
Calor do Condensador (MkJ/h)	8,10	10,68		
Custo do Refervedor (US\$)	140.950,23	120.992,09		
U refervedor (kJ/°C-m ² -h)	4.091,50	4.091,50		
Calor do Refervedor (MkJ/h)	10,10	8,96		
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	45378,36088	19287,44402		
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	193837,5773	255356,5483		
Reator PFR-101		Flash V-101		
Volume requerido (m ³)	392,01	Volume requerido (m ³)	183,91	
Diâmetro (m)	5,50	Diâmetro (m)	5,32	
Comprimento (m)	16,50	Altura (m)	8,27	
Pressão (kpa)	2000	Pressão (kpa)	200	
Temperatura de operação (°C)	345	Temperatura de operação (°C)	97,49	
Espessura (cm)	11,5	Espessura (cm)	0,25	
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	57767,75	Custo Total (US\$)	194.428,37	
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63			
Custo (US\$)	7.815.878,65			
Flash V-102				
Volume requerido (m ³)	60,26			
Diâmetro (m)	3,70			
Altura (m)	5,60			
Pressão (kpa)	50			
Temperatura de operação (°C)	307,00			
Espessura (cm)	0,21			
Custo Total (US\$)	106.891,07			

Tabela A2.3. Equipamentos Rota 1, Cenário 3

Bombas				
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3	
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão	
Vazão Volumétrica (m³/h)	80,91	80,86	80,81	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	4898,7	5000,0	5000,0	
Potência (HP)	179,22	182,76	182,64	
Eletricidade (KW)	133,64	136,29	136,19	
Custo (US\$)	28.276,74	28.777,86	28.759,99	
	Pump-1-4	Pump-2	Pump-3	
Tipo da bomba	Pistão	Engrenagem externa	Centrífuga	
Vazão Volumétrica (m³/h)	80,74	2,03	21,65	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	5000,0	91,3	130,0	
Potência (HP)	182,50	0,12	2,41	
Eletricidade (KW)	136,09	0,09	1,80	
Custo (US\$)	28.740,24	5.756,29	4.829,99	
Trocadores de Calor				
	TC-1	TC-2	TC-3	TC-4
Calor Trocado (MegaKJ/h)	5,72	18,08	29,62	NA
Área de Troca Térmica (m²)	335,61	1.993,28	95,12	NA
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	409,15	409,15	4.091,50	NA
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	45.958,82	NA
Corrente Quente/Corrente Fria	16 / 2	5 / 2-1	V. superaq. / 2-2	NA
Custo (US\$)	218.746,99	854.670,31	172.494,45	NA
	TC-5	TC-6	TC-7	
Calor Trocado (MegaKJ/h)	25,35	0,56	0,59	
Área de Troca Térmica (m²)	226,12	5,27	110,50	
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	3.068,63	2.045,75	409,15	
Vazão de Utilidade (Kg/h)	1.355.553,03	13.279,66	14.115,77	
Corrente Quente/Corrente Fria	11 / Amônia	14 / Água de resf.	18 / Água de resf.	
Custo (US\$)	59.925,63	3.632,18	42.834,95	
Colunas de Destilação				
	ColAtm-1	ColVác-1	ColVác-2	
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	96,94 / 284,31	216,32 / 257,6	265,09 / 287,22	
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 / 190	30 / 50	20 / 30	
Altura/Diâmetro (m)	8,91 / 1,36	10,37 / 1,13	6,26 / 1,84	
Número de Estágios Teóricos	5,00	7,00	2,00	
Diâmetro do recheio (in.)	2	1,5	2	
Razão de Refluxo (molar)	1,00	6,00	0,50	
Custo do condensador (US\$)	67.051,49	29.081,14	46.318,08	
U condensador (kJ/°C-m²-h)	409,15	409,15	409,15	
Calor do Condensador (MkJ/h)	5,64	4,81	10,67	
Custo do Refervedor (US\$)	132.780,52	10.216,73	120.231,43	
U refervedor (kJ/°C-m²-h)	4.091,50	4.091,50	4.091,50	
Calor do Refervedor (MkJ/h)	14,92	3,96	8,12	
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	35444,39382	8218,281263	19595,76236	
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	134992,9839	115081,0462	255233,3956	
Custo Total (US\$)	278.889,72	135.044,86	269.453,84	

Tabela A2.3. Equipamentos Rota 1, Cenário 3 (continuação)

Reator PFR-101		Expansor K-101	
Volume requerido (m3)	331,30	Potência (hp)	3020,29
Diâmetro (m)	5,20	Eletricidade (KW)	2252,23
Comprimento (m)	15,60	Custo (US\$)	423.976,21
Pressão (kpa)	2000		
Temperatura de operação (°C)	345		
Espessura (cm)	10,9		
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	53734,79		
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63		
Custo (US\$)	6.600.199,45		
Flash V-101			
Volume requerido (m3)	152,25		
Diâmetro (m)	5,00		
Altura (m)	7,77		
Pressão (kpa)	200		
Temperatura de operação (°C)	100,78		
Espessura (cm)	0,25		
Custo Total (US\$)	178.237,42		

Tabela A2.4. Equipamentos Rota 1, Cenário 4

Bombas				
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3	
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão	
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	86,95	86,90	86,83	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	4898,7	5000,0	5000,0	
Potência (HP)	192,39	196,20	196,06	
Eletricidade (KW)	143,47	146,31	146,20	
Custo (US\$)	30.131,68	30.663,40	30.644,45	
	Pump-1-4	Pump-2	Pump-3	
Tipo da bomba	Pistão	Engrenagem externa	Centrifuga	
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	86,77	2,03	21,61	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	5000,0	91,3	130,0	
Potência (HP)	195,91	0,12	2,41	
Eletricidade (KW)	146,09	0,09	1,80	
Custo (US\$)	30.623,49	5.752,29	4.844,47	
Trocadores de Calor				
	TC-1	TC-2	TC-3	TC-4
Calor Trocado (MegaKJ/h)	12,43	14,16	30,81	6,65
Área de Troca Térmica (m ²)	511,55	2.413,18	98,93	39,86
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m ² -h)	409,15	409,15	4.091,50	2.045,75
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	48.591,80	158.967,14
Corrente Quente/Corrente Fria	17 / 2	5 / 2-1	V. superaq. / 2-2	5-1 / Água de resf.
Custo (US\$)	286.778,62	1.023.421,68	175.098,61	30.610,66
	TC-5	TC-6	TC-7	TC-8
Calor Trocado (MegaKJ/h)	26,01	0,56	4,31	0,59
Área de Troca Térmica (m ²)	228,90	5,27	47,05	110,99

Tabela A2.4. Equipamentos Rota 1, Cenário 4 (continuação)

Trocadores de Calor				
	TC-1	TC-2	TC-3	TC-4
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m ² -h)	3.068,63	2.045,75	1.022,88	409,15
Vazão de Utilidade (Kg/h)	1.390.951,27	13.281,74	102.984,29	14.164,60
Corrente Quente/Corrente Fria	11 / Amônia	14 / Água de resf.	15 / V. Superaq.	19 / Água de resf.
Custo (US\$)	59.287,45	6.181,96	138.280,78	42.065,89
Colunas de Destilação			Expansor K-101	
	ColAtm-1	ColVác-1	Potência (hp)	3244,48
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	95,89 / 284,31	216,34 / 258,24	Eletricidade (KW)	2419,41
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 /190	30 /50	Custo (US\$)	449.293,64
Altura/Diâmetro (m)	9,19 / 1,52	12,62 / 1,12		
Número de Estágios Teóricos	5,00	7		
Diâmetro do recheio (in.)	2	2		
Razão de Refluxo (molar)	1,00	6,00		
Custo do condensador (US\$)	82.176,95	36.151,69		
U condensador (kJ/°C-m ² -h)	409,15	409,15		
Calor do Condensador (MkJ/h)	7,85	4,81		
Custo do Refervedor (US\$)	138.757,87	10.173,22		
U reervedor (kJ/°C-m ² -h)	4.091,50	4.091,50		
Calor do Refervedor (MkJ/h)	17,98	3,87		
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	42711,9711	8053,698212		
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	187677,629	115062,7854		
Custo Total (US\$)	325.787,20	157.647,77		
Reator PFR-101		Flash V-101		
Volume requerido (m3)	364,02	Volume requerido (m3)	157,87	
Diâmetro (m)	5,37	Diâmetro (m)	5,05	
Comprimento (m)	16,10	Altura (m)	7,88	
Pressão (kpa)	2000	Pressão (kpa)	200	
Temperatura de operação (°C)	345	Temperatura de operação (°C)	96,08	
Espessura (cm)	11,2	Espessura (cm)	0,25	
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	58062,89	Custo Total (US\$)	181.257,20	
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63			
Custo (US\$)	7.290.247,15			
Flash V-102				
Volume requerido (m3)	64,13			
Diâmetro (m)	3,78			
Altura (m)	5,71			
Pressão (kpa)	50			
Temperatura de operação (°C)	300,50			
Espessura (cm)	0,21			
Custo Total (US\$)	111.231,42			

Tabela A2.5. Equipamentos Rota 1, Cenário 5

Bombas				
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3	
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão	
Vazão Volumétrica (m³/h)	92,04	91,99	91,92	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	4898,7	5000,0	5000,0	
Potência (HP)	203,50	207,53	207,38	
Eletricidade (KW)	151,75	154,75	154,64	
Custo (US\$)	31.678,28	32.234,68	32.214,85	
	Pump-1-4	Pump-2	Pump-3	
Tipo da bomba	Pistão	Engrenagem externa	Centrífuga	
Vazão Volumétrica (m³/h)	91,85	4,06	21,04	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	5000,0	91,3	130,0	
Potência (HP)	207,22	0,23	2,36	
Eletricidade (KW)	154,53	0,17	1,76	
Custo (US\$)	32.192,93	7.291,53	4.820,73	
Trocadores de Calor				
	TC-1	TC-2	TC-3	TC-4
Calor Trocado (MegaKJ/h)	6,51	20,08	34,18	NA
Área de Troca Térmica (m²)	335,31	2.059,98	109,75	NA
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	409,15	409,15	4.091,50	NA
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	52.640,67	NA
Corrente Quente/Corrente Fria	16 / 2	5 / 2-1	V. supraq. / 2-2	NA
Custo (US\$)	218.629,28	881.191,41	182.400,22	NA
	TC-5	TC-6	TC-7	
Calor Trocado (MegaKJ/h)	29,33	1,11	0,56	
Área de Troca Térmica (m²)	254,25	10,54	105,49	
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	3.068,63	2.045,75	409,15	
Vazão de Utilidade (Kg/h)	1.568.824,21	26.515,13	13.477,67	
Corrente Quente/Corrente Fria	11 / Amônia	14 / Água de resf.	18 / Água de resf.	
Custo (US\$)	63.872,77	4.057,63	42.046,73	
Colunas de Destilação				
	ColAtm-1	ColVác-1	ColVác-2	
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	96,94 / 284,31	216,22 / 263,22	269,84 / 287,94	
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 /190	30 /50	20 /30	
Altura/Diâmetro (m)	8,91 / 1,36	13,42 / 1,57	6,54 / 1,99	
Número de Estágios Teóricos	5,00	7,00	2,00	
Diâmetro do recheio (in.)	2	2	2	
Razão de Refluxo (molar)	1,00	6,00	1,00	
Custo do condensador (US\$)	70.757,33	47.161,39	45.633,33	
U condensador (kJ/°C-m²-h)	409,15	409,15	409,15	
Calor do Condensador (MkJ/h)	5,66	9,63	11,67	
Custo do Refervedor (US\$)	135.319,63	119.028,22	121.540,23	
U refervedor (kJ/°C-m²-h)	4.091,50	4.091,50	4.091,50	
Calor do Refervedor (MkJ/h)	16,16	7,77	8,78	
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	38383,36187	16575,46197	21270,31138	
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	135396,8408	230255,3565	279200,7389	
Custo Total (US\$)	282.713,42	339.456,35	284.523,50	

Tabela A2.5. Equipamentos Rota 1, Cenário 5 (continuação)

Reator PFR-101		Expansor K-101	
Volume requerido (m3)	236,72	Potência (hp)	3452,01
Diâmetro (m)	4,65	Eletricidade (KW)	2574,16
Comprimento (m)	13,95	Custo (US\$)	472.433,20
Pressão (kpa)	2000		
Temperatura de operação (°C)	345		
Espessura (cm)	9,7		
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	57543,69		
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63		
Custo (US\$)	4.748.523,10		
Flash V-101			
Volume requerido (m3)	189,00		
Diâmetro (m)	5,38		
Altura (m)	8,32		
Pressão (kpa)	200		
Temperatura de operação (°C)	101,99		
Espessura (cm)	0,25		
Custo Total (US\$)	196.859,73		

Tabela A2.6. Equipamentos Rota 1, Cenário 6

Bombas				
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3	
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão	
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	84,51	84,46	84,40	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	4898,7	5000,0	5000,0	
Potência (HP)	187,07	190,77	190,64	
Eletricidade (KW)	139,50	142,26	142,16	
Custo (US\$)	29.384,47	29.904,00	29.885,48	
	Pump-1-4	Pump-2	Pump-3	
Tipo da bomba	Pistão	Engrenagem externa	Centrífuga	
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	84,33	2,03	21,39	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	19898,7	91,3	130,0	
Potência (HP)	190,49	0,12	2,39	
Eletricidade (KW)	142,05	0,09	1,78	
Custo (US\$)	29.865,00	5.755,99	4.824,31	
Trocadores de Calor				
	TC-1	TC-2	TC-3	TC-4
Calor Trocado (MegaKJ/h)	5,65	18,78	31,37	NA
Área de Troca Térmica (m ²)	327,63	1.894,21	100,72	NA
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m ² -h)	409,15	409,15	4.091,50	NA
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	48.320,59	NA
Corrente Quente/Corrente Fria	16 / 2	5 / 2-1	V. supera. / 2-2	NA
Custo (US\$)	215.598,73	815.479,50	176.309,78	NA
	TC-5	TC-6	TC-7	
Calor Trocado (MegaKJ/h)	26,65	0,56	0,58	
Área de Troca Térmica (m ²)	233,12	5,27	109,19	

Tabela A2.6. Equipamentos Rota 1, Cenário 6 (continuação)

Trocadores de Calor			
	TC-5	TC-6	TC-7
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m ² -h)	3.068,63	2.045,75	409,15
Vazão de Utilidade (Kg/h)	1.425.510,03	13.278,87	13.949,50
Corrente Quente/Corrente Fria	11 / Amônia	14 / Água de resf.	18 / Água de resf.
Custo (US\$)	60.914,17	7.264,17	42.628,94
Colunas de Destilação			
	ColAtm-1	ColVác-1	ColVác-2
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	99,94 / 284,42	216,33 / 268,7	265,22 / 289,37
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 /190	30 /50	20 /30
Altura/Diâmetro (m)	8,96 / 1,39	10,23 / 1,05	9,68 / 3,79
Número de Estágios Teóricos	5,00	7,00	2,00
Diâmetro do recheio (in.)	2	1,5	2
Razão de Refluxo (molar)	1,00	6,00	0,80
Custo do condensador (US\$)	66.925,10	36.151,41	35.164,32
U condensador (kJ/°C-m ² -h)	409,15	409,15	409,15
Calor do Condensador (MkJ/h)	5,77	4,81	12,69
Custo do Refervedor (US\$)	133.942,67	10.198,79	260.242,42
U refervedor (kJ/°C-m ² -h)	4.091,50	4.091,50	4.091,50
Calor do Refervedor (MkJ/h)	15,46	3,91	8,17
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	36748,83901	8561,2278	19960,76918
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	138033,4372	115043,3866	303658,5836
Custo Total (US\$)	282.054,01	119.863,96	658.131,07
Reator PFR-101		Expansor K-101	
Volume requerido (m ³)	217,82	Potência (hp)	3171,72
Diâmetro (m)	4,52	Eletricidade (KW)	2365,15
Comprimento (m)	13,57	Custo (US\$)	441.114,28
Pressão (kpa)	2000		
Temperatura de operação (°C)	345		
Espessura (cm)	9,4		
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	50678,30		
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63		
Custo (US\$)	4.394.880,16		
Flash V-101			
Volume requerido (m ³)	163,94		
Diâmetro (m)	5,12		
Altura (m)	7,95		
Pressão (kpa)	200		
Temperatura de operação (°C)	100,66		
Espessura (cm)	0,25		
Custo Total (US\$)	184.382,10		

Tabela A2.7. Equipamentos Rota 2

***No refervedor da ColAtm-4, a utilidade utilizada foi vapor saturado; no condensador da ColVác-1, foi utilizada amônia.**

Bombas				
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3	Pump-1-4
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão	Pistão
Vazão Volumétrica (m³/h)	79,44	80,04	84,40	84,33
Acréscimo de Pressão (Kpa)	5998,7	6000,0	6000,0	1900,0
Potência (HP)	214,91	216,56	228,18	73,54
Eletricidade (KW)	160,26	161,49	170,16	54,84
Custo (US\$)	35.968,70	36.203,42	37.846,23	14.765,26
	Pump-2	Pump-3	Pump-4	Pump-5
Tipo da bomba	Engrenagem externa	Engrenagem externa	Pistão	Centrífuga
Vazão Volumétrica (m³/h)	22,51	3,28	38,00	27,74
Acréscimo de Pressão (Kpa)	68,7	68,7	9898,7	130,0
Potência (HP)	0,91	0,15	170,23	2,39
Eletricidade (KW)	0,68	0,11	126,94	1,78
Custo (US\$)	14.406,66	6.731,42	26.999,30	4.828,20
Trocadores de Calor				
	TC-1	TC-2	TC-3	TC-4
Calor Trocado (MegaKJ/h)	19,84	18,78	31,37	21,02
Área de Troca Térmica (m²)	100,49	1.435,09	85,55	123,09
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	4.091,50	409,15	4.091,50	3.068,63
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	53.415,28	1.124.247,83
Corrente Quente/Corrente Fria	6 / 2	15 / 2-1	V. superaq. / 2-2	13 / Amônia
Custo (US\$)	961.732,63	2.340.453,94	511.720,67	141.058,68
	TC-5	TC-6	TC-7	TC-8
Calor Trocado (MegaKJ/h)	7,37	4,30	5,90	1,08
Área de Troca Térmica (m²)	64,49	52,26	112,59	4,71
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	3.068,63	409,15	409,15	2.045,75
Vazão de Utilidade (Kg/h)	394.362,87	0,00	141.018,15	0,00
Corrente Quente/Corrente Fria	15-1 / Amônia	26 / 23	26-1 / Água de Resf.	33 / 29
Custo (US\$)	35.363,92	33.282,29	43.162,66	3.567,63
	TC-9	TC-10	TC-11	TC-12
Calor Trocado (MegaKJ/h)	0,52	12,87	4,01	7,24
Área de Troca Térmica (m²)	7,04	221,73	344,76	39,51
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	2.045,75	2.045,75	409,15	2.045,75
Vazão de Utilidade (Kg/h)	12.387,01	0,00	0,00	13.063,06
Corrente Quente/Corrente Fria	33-1 / Água de Resf.	38 / 35	49 / 35-1	V. superaq. / 35-2
Custo (US\$)	3.804,37	94.242,27	121.181,53	132.721,52
	TC-13	TC-14	TC-15	
Calor Trocado (MegaKJ/h)	1,74	4,24	6,87	
Área de Troca Térmica (m²)	15,27	10,69	296,77	
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	3.068,63	5.114,38	409,15	
Vazão de Utilidade (Kg/h)	92.890,36	2.333,59	164.439,07	
Corrente Quente/Corrente Fria	42 / Amônia	V. saturado / 44	49-1 / Água de Resf.	
Custo (US\$)	8.611,23	13.361,63	68.367,63	

Tabela A2.7. Equipamentos Rota 2 (continuação)

Colunas de Destilação				
	ColAtm-1	ColAtm-2	ColAtm-3	ColAtm-4
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	134,79 / 286,88	107,13 / 313,55	130,88 / 278,19	76,61 / 92,84
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 /190	130 /160	130 /160	160 /190
Altura/Diâmetro (m)	11,8 / 2,26	4,07 / 0,84	3,95 / 0,77	16,7 / 2,82
Número de Estágios Teóricos	6,00	4,00	4,00	9,00
Diâmetro do recheio (in.)	2	1	1	2
Razão de Refluxo (molar)	1,00	1,00	2,00	8,2
Custo do condensador (US\$)	419.346,52	53.766,46	37.898,84	180.539,65
U condensador (kJ/°C-m ² -h)	409,15	409,15	409,15	2.045,75
Calor do Condensador (MkJ/h)	27,84	5,50	2,77	102,57
Custo do Refervedor (US\$)	535.237,24	33.864,67	13.157,01	56.491,27
U refeedor (kJ/°C-m ² -h)	4.091,50	4.091,50	4.091,50	4.091,50
Calor do Refervedor (MkJ/h)	35,18	14,70	3,81	92,62
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	84755,96028	23465,9549	8751,696402	2453541,966
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	665941,6935	131512,7042	66163,00324	627142,2891
Custo Total (US\$)	1.369.271,39	142.289,77	101.609,37	960.769,25
ColVác-1				
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	179,41 / 287,08	Flash V-100		
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	10 /30	Volume requerido (m3)		85,64
Altura/Diâmetro (m)	12,39 / 2,73	Diâmetro (m)		3,99
Número de Estágios Teóricos	5,00	Altura (m)		6,85
Diâmetro do recheio (in.)	2	Pressão (kpa)		200
Razão de Refluxo (molar)	7,00	Temperatura de operação (°C)		145,59
Custo do condensador (US\$)	42.078,59	Espessura (cm)		0,25
U condensador (kJ/°C-m ² -h)	2.045,75	Custo Total (US\$)		260.581,36
Calor do Condensador (MkJ/h)	15,64	Vaso Decantador		
Custo do Refervedor (US\$)	140.457,67	Volume do vaso (m ³)		1,21
U refeedor (kJ/°C-m ² -h)	4.091,50	Custo do Vaso (US\$)		16.496,88
Calor do Refervedor (MkJ/h)	19,22			
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	836518,4529			
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	291854,7272			
Custo Total (US\$)	447.115,52			
Reator CRV-100		Reator PFR-100		
Volume requerido (m3)	65,62	Volume requerido (m3)	221,16	
Diâmetro (m)	3,03	Diâmetro (m)	4,54	
Comprimento (m)	9,09	Comprimento (m)	13,63	
Pressão (kpa)	2000	Pressão (kpa)	10000	
Temperatura de operação (°C)	345	Temperatura de operação (°C)	300	
Espessura (cm)	6,3	Espessura (cm)	4,4	
Vazão de vapor superaquecido (kg/h)	2391,59	Vazãp de água de resfriamento (kg/h)	68239,07	
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63	U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	4.091,50	
Custo (US\$)	2.735.027,07	Custo (US\$)	1.954.119,01	
Sistemas de Lavagem				
	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	
Volume do vaso misturador (m ³)	2,62	2,53	2,55	
Custo do misturador (US\$)	11.066,99	9.151,63	9.186,30	
Potência da turbina (hP)	3,21	3,10	3,13	
Eletricidade (kW)	2,39	2,31	2,33	
Volume decantador (m ³)	1,09	1,04	1,05	
Custo decantador (US\$)	10.485,08	10.347,73	10.382,06	
Custo Total (US\$)	33.017,35	29.872,61	29.978,32	

Tabela A2.8. Equipamentos Rota 3, Cenário 1

Bombas			
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão
Vazão Volumétrica (m³/h)	122,07	121,75	121,44
Acréscimo de Pressão (Kpa)	3898,7	3900,0	3900,0
Potência (HP)	214,64	214,16	213,61
Eletricidade (KW)	160,05	159,70	159,29
Custo (US\$)	33.211,70	33.146,22	33.071,81
	Pump-1-4	Pump-2	Pump-3
Tipo da bomba	Pistão	Engrenagem externa	Centrífuga
Vazão Volumétrica (m³/h)	121,13	4,85	24,34
Acréscimo de Pressão (Kpa)	3200,0	91,3	110,0
Potência (HP)	175,33	0,28	2,24
Eletricidade (KW)	130,74	0,21	1,67
Custo (US\$)	27.724,51	7.769,17	4.854,45
Trocadores de Calor			
	TC-1	TC-2	TC-3
Calor Trocado (MegaKJ/h)	7,09	37,36	27,59
Área de Troca Térmica (m²)	145,70	4.495,05	82,03
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	2.045,75	409,15	4.091,50
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	51.397,14
Corrente Quente/Corrente Fria	12 / 2	5 / 2-1	V. superaq. / 2-2
Custo (US\$)	140.642,28	1.925.176,39	163.440,00
	TC-4	TC-5	TC-6
Calor Trocado (MegaKJ/h)	18,05	0,70	6,86
Área de Troca Térmica (m²)	131,00	9,65	300,03
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	3.068,63	2.045,75	409,15
Vazão de Utilidade (Kg/h)	965.448,58	16.801,09	164.206,86
Corrente Quente/Corrente Fria	13 / Amônia	16 / Água de resf.	19 / Água de resf.
Custo (US\$)	46.006,37	4.000,90	70.186,57
Colunas de Destilação			
	ColAtm-1	ColVác-1	ColVác-2
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	101,28 / 221,48	134,3 / 141,68	258,99 / 274,42
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 / 190	15 / 20	10 / 20
Altura/Diâmetro (m)	10,31 / 2,16	5,59 / 1,7	10,79 / 3,56
Número de Estágios Teóricos	5,00	3,00	3,00
Diâmetro do recheio (in.)	2	1	2
Razão de Refluxo (molar)	1,50	1,00	3,00
Custo do condensador (US\$)	134.350,66	44.952,13	70.129,55
U condensador (kJ/°C-m²-h)	409,15	409,15	409,15
Calor do Condensador (MkJ/h)	20,48	4,98	23,09
Custo do Refervedor (US\$)	143.955,23	10.320,38	148.929,43
U refeedor (kJ/°C-m²-h)	4.091,50	4.091,50	4.091,50
Calor do Refervedor (MkJ/h)	24,48	4,86	21,81
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	43460,43652	6536,970136	49207,52746
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	489830,5014	119147,786	552433,6221
Custo Total (US\$)	444.908,34	125.214,26	553.886,64
Reator PFR-101		Expansor K-101	
Volume requerido (m3)	239,42	Potência (hp)	3144,70
Diâmetro (m)	4,67	Eletricidade (KW)	2345,00
Comprimento (m)	14,00	Custo (US\$)	438.067,81
Pressão (kpa)	15000		

Tabela A2.8. Equipamentos Rota 3, Cenário 1 (continuação)

Reator PFR-101	
Temperatura de operação (°C)	325
Espessura (cm)	7,0
Vazão de vapor superaquecido (kg/h)	651,07
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63
Custo (US\$)	3.362.872,90
Flash V-101	
Volume requerido (m ³)	140,88
Diâmetro (m)	4,79
Altura (m)	7,82
Pressão (kpa)	200
Temperatura de operação (°C)	112,06
Espessura (cm)	0,25
Custo Total (US\$)	172.372,49

Tabela A2.9. Equipamentos Rota 3, Cenário 2

Bombas			
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	102,78	102,52	102,25
Acréscimo de Pressão (Kpa)	3898,7	3900,0	3900,0
Potência (HP)	181,16	180,76	180,30
Eletricidade (KW)	135,09	134,79	134,45
Custo (US\$)	28.551,79	28.494,74	28.429,95
	Pump-1-4	Pump-2	
Tipo da bomba	Pistão	Centrífuga	
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	102,25	22,92	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	3900,0	120,0	
Potência (HP)	180,30	2,33	
Eletricidade (KW)	134,45	1,74	
Custo (US\$)	23.804,04	4.844,71	
Trocadores de Calor			
	TC-1	TC-2	TC-3
Calor Trocado (MegaKJ/h)	5,97	31,08	23,62
Área de Troca Térmica (m ²)	61,34	3.517,85	70,20
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m ² -h)	4.091,50	409,15	4.091,50
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	43.700,19
Corrente Quente/Corrente Fria	12 / 2	5 / 2-1	V. superaq. / 2-2
Custo (US\$)	147.314,43	1.488.390,14	155.093,12
	TC-4	TC-5	
Calor Trocado (MegaKJ/h)	14,39	2,85	
Área de Troca Térmica (m ²)	104,45	208,74	
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m ² -h)	3.068,63	409,15	
Vazão de Utilidade (Kg/h)	769.690,90	68.174,81	
Corrente Quente/Corrente Fria	13 / Amônia	16 / Água de resf.	
Custo (US\$)	41.166,59	56.325,13	

Tabela A2.9. Equipamentos Rota 3, Cenário 2 (continuação)

Colunas de Destilação			
	ColAtm-1	ColVác-1	
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	100,84 / 220,8	249,95 / 282,2	
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 /190	15 /20	
Altura/Diâmetro (m)	9,96 / 1,96	10,29 / 3,26	
Número de Estágios Teóricos	5,00	3,00	
Diâmetro do recheio (in.)	2	2	
Razão de Refluxo (molar)	1,50	2,00	
Custo do condensador (US\$)	117.556,46	92.958,37	
U condensador (kJ/°C-m ² -h)	409,15	409,15	
Calor do Condensador (MkJ/h)	17,05	27,48	
Custo do Refervedor (US\$)	137.289,51	156.549,68	
U refeedor (kJ/°C-m ² -h)	4.091,50	4.091,50	
Calor do Refervedor (MkJ/h)	20,42	23,31	
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	36161,15382	54769,61318	
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	407827,8564	657229,1967	
Custo Total (US\$)	402.553,51	542.108,22	
Reator PFR-101		Expansor K-101	
Volume requerido (m ³)	239,42	Potência (hp)	2648,52
Diâmetro (m)	4,67	Eletricidade (KW)	1975,00
Comprimento (m)	14,00	Custo (US\$)	381.184,67
Pressão (kpa)	15000		
Temperatura de operação (°C)	325		
Espessura (cm)	7,0		
Vazão de vapor superaquecido (kg/h)	651,07		
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63		
Custo (US\$)	2.849.804,15		
Flash V-101			
Volume requerido (m ³)	110,29		
Diâmetro (m)	4,41		
Altura (m)	7,23		
Pressão (kpa)	200		
Temperatura de operação (°C)	112,07		
Espessura (cm)	0,25		
Custo Total (US\$)	154.243,01		

Tabela A2.10. Equipamentos Rota 3, Cenário 3

Bombas			
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	128,20	127,88	127,56
Acréscimo de Pressão (Kpa)	3748,7	3750,0	3750,0
Potência (HP)	216,71	216,25	215,72
Eletricidade (KW)	161,60	161,26	160,86
Custo (US\$)	33.495,20	33.432,51	33.360,38
	Pump-1-4	Pump-2	Pump-3
Tipo da bomba	Pistão	Engrenagem externa	Centrífuga
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	127,25	4,94	25,75
Acréscimo de Pressão (Kpa)	3650,0	110,0	105,0

Tabela A2.10. Equipamentos Rota 3, Cenário 3 (continuação)

Bombas			
	Pump-1-4	Pump-2	Pump-3
Potência (HP)	209,54	0,34	2,23
Eletricidade (KW)	156,26	0,25	1,66
Custo (US\$)	32.512,42	7.840,92	4.875,17
Trocadores de Calor			
	TC-1	TC-2	TC-3
Calor Trocado (MegaKJ/h)	7,46	38,66	29,54
Área de Troca Térmica (m ²)	76,63	4.340,95	125,24
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m ² -h)	4.091,50	409,15	4.091,50
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	50.377,50
Corrente Quente/Corrente Fria	12 / 2	5 / 2-1	V. superaq. / 2-2
Custo (US\$)	109.018,24	1.854.730,07	192.674,98
	TC-4	TC-5	TC-6
Calor Trocado (MegaKJ/h)	19,87	0,62	8,60
Área de Troca Térmica (m ²)	144,18	8,54	319,12
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m ² -h)	3.068,63	2.045,75	409,15
Vazão de Utilidade (Kg/h)	1.062.672,91	14.885,76	205.808,10
Corrente Quente/Corrente Fria	13 / Amônia	16 / Água de resf.	19 / Água de resf.
Custo (US\$)	48.005,92	6.677,01	72.788,56
Colunas de Destilação			
	ColAtm-1	ColVác-1	ColVác-2
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	101,9 / 221,78	133,45 / 270,88	259,3 / 348,78
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 / 190	15 / 20	10 / 19
Altura/Diâmetro (m)	10,36 / 2,19	5,33 / 1,55	8,56 / 2,28
Número de Estágios Teóricos	5,00	3,00	3,00
Diâmetro do recheio (in.)	2	1	2
Razão de Refluxo (molar)	1,50	3,00	2,00
Custo do condensador (US\$)	134.580,28	38.249,95	44.170,26
U condensador (kJ/°C-m ² -h)	409,15	409,15	409,15
Calor do Condensador (MkJ/h)	20,62	3,27	11,43
Custo do Refervedor (US\$)	144.552,49	10.677,67	136.695,71
U refervedor (kJ/°C-m ² -h)	4.091,50	4.091,50	4.091,50
Calor do Refervedor (MkJ/h)	24,85	5,41	10,53
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	44162,91349	11991,98499	38333,64277
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	493279,1988	78334,55898	273506,81
Custo Total (US\$)	448.083,10	110.000,12	336.871,11
Reator PFR-101		Expansor K-101	
Volume requerido (m ³)	157,87	Potência (hp)	3300,43
Diâmetro (m)	4,06	Eletricidade (KW)	2461,13
Comprimento (m)	12,18	Custo (US\$)	455.558,53
Pressão (kpa)	15000		
Temperatura de operação (°C)	325		
Espessura (cm)	6,1		
Vazão de vapor superaquecido (kg/h)	625,08		
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63		
Custo (US\$)	2.219.170,70		
Flash V-101			
Volume requerido (m ³)	156,96		
Diâmetro (m)	4,98		
Altura (m)	8,06		
Pressão (kpa)	200		

Tabela A2.10. Equipamentos Rota 3, Cenário 3 (continuação)

Flash V-101	
Temperatura de operação (°C)	112,06
Espessura (cm)	0,25
Custo Total (US\$)	181.063,51

Tabela A2.11. Equipamentos Rota 3, Cenário 4

Bombas			
	Pump-1-1	Pump-1-2	Pump-1-3
Tipo da bomba	Pistão	Pistão	Pistão
Vazão Volumétrica (m³/h)	106,80	106,52	106,25
Acréscimo de Pressão (Kpa)	3898,7	3900,0	3900,0
Potência (HP)	188,14	187,72	187,24
Eletricidade (KW)	140,29	139,98	139,63
Custo (US\$)	29.534,65	29.475,76	29.408,86
	Pump-1-4	Pump-2	
Tipo da bomba	Pistão	Centrífuga	
Vazão Volumétrica (m³/h)	105,98	22,86	
Acréscimo de Pressão (Kpa)	3200,0	120,0	
Potência (HP)	153,70	2,32	
Eletricidade (KW)	114,61	1,73	
Custo (US\$)	24.626,56	4.843,56	
Trocadores de Calor			
	TC-1	TC-2	TC-3
Calor Trocado (MegaKJ/h)	6,21	32,27	24,55
Área de Troca Térmica (m²)	64,06	3.643,90	104,07
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	4.091,50	409,15	4.091,50
Vazão de Utilidade (Kg/h)	0,00	0,00	41.903,13
Corrente Quente/Corrente Fria	12 / 2	5 / 2-1	V. supera. / 2-2
Custo (US\$)	102.900,53	1.543.396,33	178.582,74
	TC-4	TC-5	
Calor Trocado (MegaKJ/h)	15,35	2,85	
Área de Troca Térmica (m²)	111,40	208,56	
Coef. Global de Transf. De Calor (KJ/°C-m²-h)	3.068,63	409,15	
Vazão de Utilidade (Kg/h)	820.954,19	68.211,34	
Corrente Quente/Corrente Fria	13 / Amônia	16 / Água de resf.	
Custo (US\$)	42.975,26	57.431,02	
Colunas de Destilação			
	CoIAtm-1	CoIVác-1	
Temperatura - Topo/Fundo (°C)	101,26 / 221,38	250,23 / 410,95	
Pressão - Topo/Fundo (Kpa)	160 / 190	15 / 20	
Altura/Diâmetro (m)	9,99 / 1,97	12,54 / 2,81	
Número de Estágios Teóricos	5,00	5,00	
Diâmetro do recheio (in.)	2	2	
Razão de Refluxo (molar)	1,50	2,00	
Custo do condensador (US\$)	117.033,18	92.784,95	
U condensador (kJ/°C-m²-h)	409,15	409,15	
Calor do Condensador (MkJ/h)	17,00	27,44	
Custo do Refervedor (US\$)	137.452,70	205.262,11	
U refeedor (kJ/°C-m²-h)	4.091,50	4.091,50	

Tabela A2.11. Equipamentos Rota 3, Cenário 4 (continuação)

Calor do Refervedor (MkJ/h)	20,52	23,65	
Vazão vapor superaquecido (kg/h)	36421,41475	140650,2052	
Vazão de água de resfriamento (kg/h)	406626,1355	656408,9761	
Custo Total (US\$)	403.557,30	598.063,63	
Reator PFR-101		Expansor K-101	
Volume requerido (m3)	131,10	Potência (hp)	2750,57
Diâmetro (m)	3,82	Eletricidade (KW)	2051,10
Comprimento (m)	11,45	Custo (US\$)	393.038,17
Pressão (kpa)	15000		
Temperatura de operação (°C)	325		
Espessura (cm)	5,8		
Vazão de vapor superaquecido (kg/h)	593,96		
U Camisa (kJ/°C-m ² -h)	3.068,63	150	
Custo (US\$)	1.871.257,03		
Flash V-101			
Volume requerido (m3)	120,72		
Diâmetro (m)	4,55		
Altura (m)	7,42		
Pressão (kpa)	200		
Temperatura de operação (°C)	112,12		
Espessura (cm)	0,25		
Custo Total (US\$)	160.643,58		

ANEXO 3 – RESULTADOS ECONÔMICOS

Tabela A3.1. Resultados Econômicos dos cenários para Rota 1 (US\$ x 10⁶)

	Cen. 1	Cen. 2	Cen. 3	Cen. 4	Cen. 5	Cen. 6
Investimento						
Custo total dos equipamentos	11,42	11,14	9,36	10,41	7,86	7,53
Investimento Fixo, CFC	55,16	53,81	45,22	50,28	37,95	36,36
Capital de Giro, CWC = 0,15CFC	8,27	8,07	6,78	7,54	5,69	5,45
Investimento Total, CTC = CFC+CWC	63,44	61,88	52,01	57,82	43,64	41,82
Custos Diretos						
Matéria-Prima						
Óleo Vegetal	92,73	101,73	86,80	93,28	98,74	90,66
Metil Acetato	19,62	21,48	18,32	19,73	19,89	18,26
Mão-de-Obra, COL	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Supervisão Técnica, CSC = 0,15COL	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Utilidades						
Vapor Superaquecido	9,62	9,54	8,65	16,03	10,21	9,00
Vapor Saturado a 400psi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Água de Resfriamento	0,26	0,29	0,23	0,22	0,29	0,25
Amônia	5,78	6,10	5,37	5,51	6,21	5,65
Eletricidade	-1,67	-1,84	-1,57	-1,68	-1,79	-1,65
Disposição de Efluentes	0,06	2,23	0,24	1,94	2,25	1,35
Manutenção e Reparos, CMR = 0,06CFC	3,31	3,23	2,71	3,02	2,28	2,18
Suprimentos Operacionais, COS = 0,15CMR	0,50	0,48	0,41	0,45	0,34	0,33
Encargos de Laboratório, CLC = 0,15COL	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Patentes e Royalties, CPR = 0,03CTP	4,90	5,38	4,55	5,20	5,16	4,71
Subtotal	135,27	148,78	125,87	143,84	143,74	130,88
Custos Indiretos						
Empacotamento e Estocagem, COPS = 0,60(COL+CSC+CMR)	2,07	2,02	1,71	1,89	1,45	1,39
Impostos Locais, LT = 0,015CFC	0,83	0,81	0,68	0,75	0,57	0,55
Juros, IN = 0,005CFC	0,28	0,27	0,23	0,25	0,19	0,18
Subtotal	3,17	3,09	2,61	2,90	2,21	2,12
Despesas Gerais						
Custos Administrativos, CAD = 0,25COPS	0,52	0,50	0,43	0,47	0,36	0,35
Distribuição e Vendas de Produtos, CDS = 0,10CTP	16,35	17,93	15,17	17,32	17,21	15,69
Pesquisa e Desenvolvimento, CRD = 0,05CTP	8,17	8,96	7,58	8,66	8,61	7,84
Subtotal	25,04	27,40	23,18	26,45	26,18	23,88
Custo Total de Produção	163,48	179,27	151,66	173,19	172,13	156,88
Receitas						
Vendas Anuais de Biodiesel	120,78	122,25	121,98	122,36	118,55	120,58
Vendas Anuais de Triacetina	74,04	74,05	33,33	33,33	66,64	33,32
Receitas Totais	194,83	196,31	155,31	155,69	185,18	153,90
Lucro Líquido Anual	31,35	17,04	3,65	-17,50	13,05	-2,97

Tabela A3.2. Resultados Econômicos dos cenários para Rota 2 (US\$ x 10⁶)

	Cenário Único
Investimento	
Custo total dos equipamentos	12,77
Investimento Fixo, CFC	61,68
Capital de Giro, CWC = 0,15CFC	9,25
Investimento Total, CTC = CFC+CWC	70,93
Custos Diretos	
Matéria-Prima	
Óleo Vegetal	90,66
Metanol	6,51
Ácido Acético	18,00
Mão-de-Obra, COL	0,13
Supervisão Técnica, CSC = 0,15COL	0,02
Utilidades	
Vapor Superaquecido	18,06
Vapor Saturado a 400psi	0,63
Água de Resfriamento	1,80
Amônia	9,69
Eletricidade	0,63
Água de Processo	0,00
Disposição de Efluentes	5,94
Manutenção e Reparos, CMR = 0,06CFC	3,70
Suprimentos Operacionais, COS = 0,15CMR	0,56
Encargos de Laboratório, CLC = 0,15COL	0,02
Patentes e Royalties, CPR = 0,03CTP	5,87
Subtotal	162,22
Custos Indiretos	
Empacotamento e Estocagem, COPS = 0,60(COL+CSC+CMR)	2,31
Impostos Locais, LT = 0,015CFC	0,93
Juros, IN = 0,005CFC	0,31
Subtotal	3,54
Despesas Gerais	
Custos Administrativos, CAD = 0,25COPS	0,58
Distribuição e Vendas de Produtos, CDS = 0,10CTP	19,57
Pesquisa e Desenvolvimento, CRD = 0,05CTP	9,78
Subtotal	29,93
Custo Total de Produção	195,70
Receitas	
Vendas Anuais de Biodiesel	121,07
Vendas Anuais de Triacetina	54,80
Receitas Totais	175,87
Lucro Líquido Anual	-19,83

Tabela A3.3. Resultados Econômicos dos cenários para Rota 3 (US\$ x 10⁶)

	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4
Investimento				
Custo total dos equipamentos	7,59	6,33	6,18	5,47
Investimento Fixo, CFC	36,64	30,59	29,85	26,42
Capital de Giro, CWC = 0,15CFC	5,50	4,59	4,48	3,96
Investimento Total, CTC = CFC+CWC	42,14	35,17	34,33	30,38
Custos Diretos				
Matéria-Prima				
Óleo Vegetal	91,86	77,34	96,45	80,37
Dimetil Carbonato	20,39	17,21	20,52	17,09
Mão-de-Obra, COL	0,12	0,11	0,12	0,11
Supervisão Técnica, CSC = 0,15COL	0,02	0,02	0,02	0,02
Utilidades				
Vapor Superaquecido	11,98	10,71	11,52	17,39
Vapor Saturado a 400psi	0,00	0,00	0,00	0,00
Água de Resfriamento	0,47	0,45	0,34	0,45
Amônia	3,82	3,05	4,21	3,25
Eletricidade	-1,59	-1,34	-1,67	-1,39
Disposição de Efluentes	0,25	0,19	1,08	0,89
Manutenção e Reparos, CMR = 0,06CFC	2,20	1,84	1,79	1,59
Suprimentos Operacionais, COS = 0,15CMR	0,33	0,28	0,27	0,24
Encargos de Laboratório, CLC = 0,15COL	0,02	0,02	0,02	0,02
Patentes e Royalties, CPR = 0,03CTP	4,84	4,10	5,00	4,46
Subtotal	134,69	113,96	139,65	124,48
Custos Indiretos				
Empacotamento e Estocagem, COPS = 0,60(COL+CSC+CMR)	1,40	1,18	1,15	1,03
Impostos Locais, LT = 0,015CFC	0,55	0,46	0,45	0,40
Juros, IN = 0,005CFC	0,18	0,15	0,15	0,13
Subtotal	2,13	1,79	1,75	1,56
Despesas Gerais				
Custos Administrativos, CAD = 0,25COPS	0,35	0,29	0,29	0,26
Distribuição e Vendas de Produtos, CDS = 0,10CTP	16,14	13,65	16,67	14,86
Pesquisa e Desenvolvimento, CRD = 0,05CTP	8,07	6,83	8,34	7,43
Subtotal	24,56	20,77	25,29	22,54
Custo Total de Produção	161,38	136,53	166,70	148,58
Receitas				
Vendas Anuais de Biodiesel	118,63	121,92	119,48	121,68
Vendas Anuais de Triacetina	166,81	0,00	170,08	0,00
Receitas Totais	285,44	121,92	289,56	121,68
Lucro Líquido Anual	124,07	-14,61	122,86	-26,90