



Otimização Energética na Produção de Biodiesel

Tiago Jorge Sá da Silva dos Santos Quelhas

Monografia em Engenharia Química

Orientadores:

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Agosto de 2012

OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Tiago Jorge Sá da Silva dos Santos Quelhas

Monografia em Engenharia Química submetida 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.

André Luiz Hemerly Costa, D. Sc.

Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, PhD

Orientado por:

Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Agosto de 2012

Ficha Catalográfica

Quelhas, Tiago Jorge Sá da Silva dos Santos.

Otimização energética na produção de biodiesel / Tiago Jorge Sá da Silva dos Santos Quelhas. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

Xi, 81 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

1. Biodiesel. 2. Integração. 3. Utilidades. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ).
5. Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. I. Otimização Energética na Produção de Biodiesel.

Dedicatória

Gostaria de dedicar este trabalho:

Aos meus pais, exemplos de força e dedicação, bases da minha educação, responsáveis por todo o meu sucesso acadêmico e pessoal.

À minha namorada, pelo amor, alegria, atenção e apoio incondicional.

Aos meus familiares, amigos e a todos aqueles que nos inspiram e fazem sempre querer continuar e melhorar.

AGRADECIMENTOS

Ao longo deste trabalho muitos foram os que me incentivaram e ajudaram a atingir os meus objetivos, a todos eles o meu muito obrigado. Apesar de ser um trabalho individual, há contributos de natureza diversa que não podem e nem devem deixar de ser realçados. Por essa razão, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

Aos meus pais, Isabel e Jorge pelo amor, conselho, educação e apoio incondicional ao longo de todos estes anos académicos.

À minha namorada Izabela, pelo amor, alegria e atenção sem reservas.

Ao meu irmão e cunhada Pedro e Teresa e em especial à minha querida sobrinha Matilde, que enche os olhos de alegria do “titio”.

Aos meus familiares, Leila e Jorge, que me acolheram durante a minha estada no Brasil, pelo apoio e dedicação demonstrados.

Aos professores e orientadores Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa da UFRJ – Brasil, e Paula Cristina Pereira Silva do ISEP – Portugal, pela disponibilidade e generosidade, mas sobretudo pela partilha do conhecimento científico e valiosas contribuições para este trabalho.

Ao CNPQ pela bolsa de apoio financeiro concedida.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto.

E a todos os que tornaram direta e indiretamente possível a execução deste trabalho.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Tiago Jorge Sá da Silva dos Santos Quelhas

Agosto de 2012

Orientadores: Prof. Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.
Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Enquadrado num contexto cada vez mais marcado pela necessidade imperiosa de adoção e desenvolvimento de práticas ambientais e energeticamente sustentáveis, este trabalho visa contribuir para a caracterização e otimização do consumo de energia na produção de biodiesel.

Assim sendo, o objetivo geral deste trabalho é otimizar energeticamente um processo de produção de biodiesel, via catálise homogênea alcalina (BCHA). Para alcançar esse objetivo, um fluxograma típico de produção foi construído e analisado, tanto do ponto de vista energético como econômico. Posteriormente oportunidades de otimização do processo foram identificadas, no sentido de reduzir o consumo de utilidades, impacto ambiental e aumentar a rentabilidade econômica.

A construção do processo, a caracterização da alimentação, os critérios de operacionalidade, a obtenção de resultados e demais fatores foram efetuados com auxílio de um software de simulação *Aspen Plus* versão 20.0 criado pela *Aspen Technology products*.

Os resultados do trabalho revelaram que o processo BCHA produz uma corrente com 99,9 % em biodiesel, obedecendo às normas internacionais em vigor. Na parte energética, o processo BCHA base necessitou de 21.405,1 kW em utilidades quentes e 14.886,3 kW em utilidades frias. A integração energética do processo BCHA, segundo a metodologia *pinch*, permitiu uma redução das necessidades quentes para 10.752,3 kW (redução de 50 %) e frias para 4.233,5 kW (redução de 72 %). A temperatura no ponto de estrangulamento (PE) foi de 157,7 °C nas correntes quentes e 147,7°C nas correntes frias.

Em termos econômicos, o custo total é reduzido em 35% com a integração energética proposta. Essa diminuição, deve-se sobretudo à redução do custo operacional, onde as necessidades de vapor de muita alta pressão (VMAP), vapor de alta pressão (VAP) e água de resfriamento (AR) apresentaram quebras de 2 %, 92 % e 71 %, respectivamente.

Como conclusão final, salienta-se que a integração do processo BCHA estudado é energética e economicamente viável.

Palavras-chave: biodiesel, energética, integração, otimização, *pinch*, utilidades.

Abstract of a Monograph presented to Escola de Química as part of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

ENERGY OPTIMIZATION OF BIODIESEL PRODUCTION

Tiago Jorge Sá da Silva dos Santos Quelhas

August 2012

Supervisors: Prof. Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.
Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Framed in a context increasingly marked by the necessity of adoption and development of sustainable energy and environmental practices, this paper aims to contribute to the characterization and optimization of energy consumption in the production of biodiesel.

In this sequence, the overall objective of this work is to optimize the energy consumption of a biodiesel production process, via homogeneous alkaline catalysis (BCHA). To achieve this goal, a typical flowchart production was built and analyzed, both from the point of view of energy as economical. Subsequently, opportunities for process optimization to reduce utilities consumption are identified, aiming to reduce environmental impact and increase the economic profitability.

The simulation and analysis of the process are made using Aspen Plus version 20.0, an Aspen Technology product.

The results of this work revealed that the BCHA process provides a current with 99.9 % in biodiesel, complying current international standards. On the energy side, the BCHA process required 21.405,1 kW in hot utilities and 14.886,3 kW in cold utilities. With energy integration of the BCHA process, according to the methodology Pinch, allowed a reduction of hot needs to 10.752,3 kW (50 % reduction) and cold needs to 4.233,5 kW (72 % reduction). The Pinch point temperature was 157.7° C for hot currents and 147.7 °C for cold currents.

The total cost, after energy integration, was reduced by approximately 35 %. This decrease is mainly due to the reduction of operating cost, where the very high pressure steam (VMAP), high pressure steam (VAP) and cooling water (AR) needs, had reductions in 2 %, 92 % and 71 %, respectively.

As a final conclusion, it should be noted that the integration of the BCHA process studied is energetic and economically viable.

Keywords: biodiesel, energy, integration, optimization, pinch, utilities.

Índice

1	Introdução	1
1.1	História do biodiesel	3
1.1.1	No Mundo	3
1.1.2	No Brasil	4
1.2	Biodiesel	4
1.3	Vantagens e desvantagens do biodiesel	6
1.4	Matérias-primas	8
1.4.1	Álcool	8
1.4.2	Óleos e gorduras	9
1.4.3	Catalisadores	9
1.5	Processos de produção do biodiesel	10
1.5.1	Preparação da matéria-prima	10
1.5.2	Catálise homogênea ácida	10
1.5.3	Catálise homogênea alcalina	10
1.5.4	Catálise heterogênea	10
1.5.5	Catálise enzimática	11
1.5.6	Pirólise	11
1.5.7	Fluidos supercríticos	12
1.5.8	Condições operacionais	12
2	Estado da Arte	13
2.1	Produção e consumo mundial de biodiesel	13
2.2	Produção industrial de biodiesel	15
2.2.1	Preparação da matéria-prima (óleo)	16
2.2.1.1	Condicionamento	16
2.2.1.2	Neutralização	16
2.2.1.3	Lavagem	16
2.2.1.4	Secagem	17
2.2.2	Preparação do catalisador (solução alcoólica)	17
2.2.3	Processo reacional	17
2.2.4	Separação de fases	18
2.2.5	Recuperação do excesso de álcool	18
2.2.6	Lavagem do biodiesel	18
2.2.7	Secagem do biodiesel	19
2.2.8	Purificação do glicerol	19
2.3	Investigações recentes e perspectivas futuras	19

2.3.1	Produção de biodiesel a partir de algas ou fungos	20
2.3.2	Biodiesel nanoaditivado	20
2.3.3	Matérias-primas em investigação	20
2.3.4	Produção de biodiesel com mistura por ultrassons	21
2.4	Consumo energético na produção de biodiesel	21
2.4.1	Comparação de dois processos alcalinos com e sem pré-tratamento	21
3	Metas e fases do trabalho	24
4	Metodologia	26
4.1	Síntese de processos	26
4.2	Análise de processos	26
4.3	Integração de processos	27
4.3.1	Método gráfico	28
4.3.2	Método algébrico – Determinação do mínimo consumo de utilidades	30
4.3.3	Projeto da rede de trocadores de calor	32
5	Simulação da produção de biodiesel via catálise homogênea alcalina (BCHA)	33
5.1	Alimentação e componentes do processo BCHA	33
5.2	Modelos termodinâmicos do processo BCHA	34
5.3	Reações químicas do processo BCHA	35
5.3.1	Reação de transesterificação	35
5.3.2	Reação de neutralização	35
5.4	Operações unitárias do processo BCHA	35
5.5	Capacidade do processo BCHA	36
5.6	Diagrama do processo BCHA	36
5.7	Caracterização das correntes do processo BCHA	36
5.8	Caracterização das etapas do processo BCHA	39
5.8.1	Reação de transesterificação do REATOR1	39
5.8.2	Recuperação do metanol na COLUNA1	39
5.8.3	Extração líquido-líquido no EXTRACT	40
5.8.4	Reação de neutralização do REATOR2	40
5.8.5	Separação do precipitado no DECANT	40
5.8.6	Purificação do biodiesel na COLUNA2	40
5.8.7	Purificação do glicerol na COLUNA3	41
5.9	Análise energética do processo BCHA base (antes da integração)	41
6	Integração energética do processo BCHA	42
6.1	Caracterização energética das correntes do processo BCHA base	42
6.2	Esquematização das correntes do processo BCHA	43
6.3	Cascata de calor do processo BCHA	46

6.4 Grande Curva Composta do processo BCHA	47
6.5 Projeto da rede de trocadores de calor (RTC) do processo BCHA integrado	48
6.6 Diagrama do processo BCHA após integração energética	49
6.7 Diferenças entre os processos BCHA base e BCHA integrado	51
7 Avaliação econômica	53
7.1 Informações complementares e dados econômicos	53
7.2 Processo BCHA base	54
7.3 Processo BCHA integrado	56
7.4 Custo total anualizado	58
7.5 Análise dos resultados econômicos	59
7.6 Retorno sobre o investimento	61
8 Conclusão	62
Referências Bibliográficas	64
Apêndice A1 – Caracterização global do processo BCHA	68
Apêndice A2 – Cálculo das vazões de entrada de KOH, CH ₄ O e H ₂ SO ₄	71
Apêndice A3 – Cálculo das temperaturas corrigidas e M _{cp} médio	72
Apêndice A4 – Cálculo do ΔQ_i em função da equação 4.6	73
Apêndice A5 – Cálculo dos valores da cascata de calor	74
Apêndice A6 – Cálculo dos valores da RTC no processo BCHA integrado	75
Apêndice A7 – Cálculos da avaliação econômica	77
Apêndice A7.1 – Cálculo do custo operacional	77
Apêndice A7.2 – Cálculo do custo investido	78
Apêndice A7.3 – Cálculos da análise econômica	79

Índice de figuras

Figura 1.1 – <i>Rudolf Christian Karl Diesel</i> e protótipo do seu motor	3
Figura 1.2 – Mecanismo da reação de transesterificação	5
Figura 1.3 – Reação de transesterificação geral da produção do biodiesel	5
Figura 2.1 – Produção europeia registrada até 2010 e prevista para 2011	13
Figura 2.2 – Produção mundial para valores médios diários em 2010	14
Figura 2.3 – Evolução na produção e consumo mundial registrada de 2000 até 2010	14
Figura 2.4 – Fluxograma simplificado do processo para produção de biodiesel via catálise homogênea alcalina	15
Figura 2.5 – Etapa do condicionamento do óleo bruto	16
Figura 2.6 – Etapa da neutralização do óleo bruto	16
Figura 2.7 – Etapa da lavagem do óleo bruto	17
Figura 2.8 – Etapa da secagem do óleo bruto	17
Figura 2.9 – Separação do biodiesel e glicerol por decantação	18
Figura 2.10 – Fases da lavagem do biodiesel com água	19
Figura 2.11 – Diagrama geral do processo dos estudos CAI e CAII	22
Figura 2.12 – Diagrama do pré-tratamento do estudo CAII	23
Figura 3.1 – Diagrama esquemático das fases desenvolvidas no trabalho	25
Figura 4.1 – Síntese base de um processo	26
Figura 4.2 – Análise típica de um processo	27
Figura 4.3 – Rede trocadora de calor de um processo	28
Figura 4.4 – Diagrama de curvas compostas do <i>pinch</i> térmico	29
Figura 4.5 – Diagrama típico da Grande Curva Composta	32
Figura 5.1 – Diagrama do processo BCHA base	37
Figura 6.1 – Utilidades do processo BCHA distribuídas por equipamento	43
Figura 6.2 – Diagrama do processo BCHA base caracterizado energeticamente	44
Figura 6.3 – Esquema das correntes do processo BCHA	45
Figura 6.4 – Cascata de calor do processo BCHA	46
Figura 6.5 – GCC do processo BCHA integrado	47
Figura 6.6 – RTC do processo BCHA integrado	49
Figura 6.7 – Diagrama do processo BCHA após integração energética	50
Figura 6.8 – Diferenças nos diagramas de processo BCHA base e BCHA integrado	51
Figura 7.1 – Custo operacional antes e após integração	59
Figura 7.2 – Custo operacional por utilidades antes e após integração	60
Figura 7.3 – Custo anualizado de investimento antes e após integração	60

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Comparação entre as propriedades do biodiesel e diesel	6
Tabela 1.2 – Comparação dos dois álcoois mais usados na produção de biodiesel	8
Tabela 1.3 – Produtividade média de óleo por hectare	9
Tabela 1.4 – Condições operacionais dos processos de produção de biodiesel	12
Tabela 2.1 – Condições operacionais dos processos analisados em 2.4.1	22
Tabela 2.2 – Comparação do consumo de energia dos processos analisados em 2.4.1	23
Tabela 4.1 – Cascata de calor para um exemplo de aplicação com $\Delta T_{min} = 20^{\circ}C$	31
Tabela 5.1 – Componentes da alimentação usados no processo BCHA	34
Tabela 5.2 – Restantes componentes usados no processo BCHA	34
Tabela 5.3 – Operações unitárias usadas no processo BCHA	36
Tabela 5.4 – Caracterização das principais correntes do processo BCHA	38
Tabela 5.5 – Análise energética do processo BCHA base	41
Tabela 6.1 – Caracterização energética das correntes do processo BCHA base	42
Tabela 7.1 – Informações complementares para as utilidades	53
Tabela 7.2 – Informações complementares para os equipamentos	54
Tabela 7.3 – Custo operacional do processo BCHA base	54
Tabela 7.4 – Custo de investimento do processo BCHA base	55
Tabela 7.5 – Custo operacional do processo BCHA integrado	56
Tabela 7.6 – Custo de investimento do processo BCHA integrado na hipótese 1	57
Tabela 7.7 – Custo de investimento do processo BCHA integrado na hipótese 2	58
Tabela 7.8 – CAI em BCHA base e BCHA integrado	58
Tabela 7.9 – CTA em BCHA base e BCHA integrado	59
Tabela 7.10 – Cálculo da economia dos processos BCHA integrados	61
Tabela 7.11 – Cálculo da ROI nos processos BCHA integrados	61
Tabela A1.a – Caracterização das correntes do processo BCHA	68
Tabela A1.b – Caracterização das correntes do processo BCHA (continuação)	68
Tabela A1.c – Caracterização das correntes do processo BCHA (continuação)	69
Tabela A1.d – Dados operacionais dos equipamentos do processo BCHA	69
Tabela A1.e – Dados operacionais dos equipamentos do processo BCHA (continuação)	70
Tabela A6.a – Cálculo das temperaturas das correntes em T1, T2, T3 e T4	76



1 Introdução

Nas últimas décadas, o mundo tem invertido o comportamento até então observado, procurando um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, economicamente viável e socialmente justo. As energias renováveis começam cada vez mais a ter um papel preponderante neste novo cenário, sobretudo devido à grande preocupação relacionada com o possível esgotamento dos combustíveis fósseis. O consumo energético da sociedade humana tem contribuído para diminuir as reservas existentes de carvão, gás natural e petróleo, reservas essas que levam eras geológicas a serem repostas, não sendo portanto renováveis na escala de tempo da civilização humana, pelo que o esgotamento é inevitável [1].

Por outro lado, as mudanças climáticas são, sem dúvida, a maior preocupação sócio-ambiental que o planeta enfrenta nos dias de hoje. Nesse sentido, surgiram acordos mundiais, como o Protocolo de Quioto, que tem como objetivo diminuir o impacto da poluição ambiental criada pelo Homem, no qual vários países, principalmente os chamados desenvolvidos, se comprometeram a reduzir os gases do efeito de estufa (GEE) em, pelo menos 5,2 % face aos níveis de 1990, no período de 2008 a 2012, primeiro período de compromisso [2]. As alterações climáticas são principalmente provocadas pelo dióxido de carbono (CO_2) emitido pela queima de combustíveis fósseis. Cientistas consideram que a redução tem de ser de 50% das emissões globais até 2050, para que a temperatura da Terra não aumente 2 °C, considerado ponto limite de colapso do clima [3].

E se a queima de combustíveis fósseis é o principal problema, também é verdade que o aumento do volume de tráfego rodoviário criado pela dependência mundial dos transportes, nomeadamente nos grandes centros urbanos, tem contribuído em larga escala para o aumento das emissões poluentes e consumo energético associado. Em 2008, do total de emissões de gases poluentes emitidos em Portugal (mais de 77.000 kt), estima-se que 35 % tenham tido origem nos transportes nacionais, sendo que também foi neste setor que mais energia se consumiu nesse ano, cerca de 36 % [4].

Sendo as energias renováveis as fontes de energia que atualmente são mais estudadas e onde a investigação tem revelado alguns avanços, acredita-se que a substituição dos combustíveis fósseis pelos biocombustíveis tais como: bioetanol, biodiesel, biomassa, biogás, combustíveis sintéticos, entre outros, será a perspectiva de mudança mais lógica. Estes biocombustíveis são fontes de energia renováveis e têm a vantagem ambiental de reduzir a emissão de GEE. Podem ser utilizados diretamente ou passar por processos de transformação que produzem combustíveis com melhores características, adequados a aplicações específicas.

Atualmente está em voga o estudo do bioetanol e biodiesel para a substituição da gasolina e do diesel respectivamente, uma vez que para utilizar estes biocombustíveis não é



necessário ocorrerem grandes alterações nos transportes rodoviários. Em particular o biodiesel, é uma fonte de energia biodegradável, não-tóxica e sintetizada a partir de várias matérias-primas, incluindo resíduos produzidos pelo homem como óleos usados, gorduras animais, gorduras e restos de celulose, que em contacto com a natureza podem provocar grandes desequilíbrios ambientais [5, 6].

Contudo, o aumento da produção do biodiesel no mundo conduziu também ao aumento da produção de óleos vegetais, pois são as principais matérias-primas utilizadas para a produção industrial deste biocombustível. Porém o elevado custo de produção do biodiesel, como consequência do elevado preço dos óleos vegetais, constitui o maior problema para a sua implementação e comercialização em grande escala, tornado o biodiesel menos competitivo economicamente face ao diesel derivado do petróleo. No sentido de criar alternativas, muitos métodos têm sido explorados para reduzir esse custo, sendo que um deles envolve a substituição do óleo vegetal pelo óleo usado nas cozinhas. A reciclagem do óleo de fritura como biocombustível não somente retira um composto indesejado do meio ambiente, mas também permite a geração de uma fonte de energia renovável e menos poluente [7, 8].

Do ponto de vista industrial, os processos de produção do biodiesel e do diesel convencional têm eficiências quase equivalentes, no que respeita à conversão das suas matérias-primas em combustíveis. Contudo, o “ciclo de vida” do biodiesel gera três vezes mais energia, em forma de combustível que o processo convencional usando petróleo [6].

Nos processos químicos, como acontece na produção de biodiesel, existe um conjunto de equipamentos, escolhidos pelas suas funções específicas, que estão interligados de modo a possibilitar a transformação de matéria-prima num produto de interesse, de forma econômica, segura e em escala industrial. Nesses processos, existem habitualmente enormes oportunidades de melhoria que podem ser identificadas de modo eficiente, através da aplicação de metodologias sistemáticas de análise e síntese de redes de transferência de calor e massa. É com base nessa análise, que este trabalho se insere, visando a caracterização energética envolvida na produção de biodiesel e a possibilidade de otimização e correção de ineficiências das operações envolvidas, com vista à redução do consumo energético global.

A oportunidade de redução do consumo de utilidades, e portanto menor consumo energético global do processo, permite uma maior intensidade de integração que em grande escala, como acontece na maioria dos processos industriais, poderá ser muito importante. Apesar disso, apenas uma avaliação econômica associada aos custos das transformações efetuadas, sobretudo tendo em consideração os custos operacionais (Cop) e os custos de investimento (Ci) em novos equipamentos, poderá concluir sobre a viabilidade dessas alterações.



1.1 História do biodiesel

1.1.1 No Mundo

A primeira aparição do biodiesel ocorreu durante a Exposição Mundial de Paris, em 1900, pelas mãos de *Rudolf Christian Karl Diesel*, figura 1.1, através de um motor diesel de combustão interna que funcionava com petróleo cru e óleo de amendoim. Os primeiros motores tipo diesel eram de injeção indireta, alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de peixe [9, 10].

Porém, nessa época, o baixo custo, alta disponibilidade e questões técnicas fizeram com que o petróleo passasse a ser o combustível largamente usado nestes motores. Mais tarde, os óleos vegetais voltaram a ser importantes quando surgiram os problemas de abastecimento de petróleo no mercado mundial, gerados pelos conflitos armados, que se iniciaram na década de 1930, durante a II Guerra Mundial. É de igual modo importante destacar a tentativa de países europeus de desenvolverem alternativas energéticas nas suas colônias tropicais [9, 11].



Figura 1.1 – *Rudolf Christian Karl Diesel* e protótipo do seu motor [10].

O pós-guerra incrementou novamente a utilização de petróleo e seus derivados, o que comprometeu a utilização dos biocombustíveis. Um novo avanço no uso de biocombustíveis surgiu no final de 1973 com a crise petrolífera, que impulsionou vários países a estudar a possibilidade de utilização de óleos vegetais como combustíveis [11].

Em 1973 e 1974, os países árabes membros da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), aumentaram quatro vezes o preço do petróleo no espaço de três meses, numa altura em que estavam em guerra com Israel, e nacionalizaram as instalações ocidentais. Entre 1979 e 1980, ocorre uma nova crise petrolífera. Nessa altura, diversos países produziram o biodiesel comercialmente, mas foi só na década de 90 que o processo de industrialização começou efetivamente a ganhar interesse, sobretudo na Europa [12].

Na década de 1990 a França lançou a produção local de biodiesel (conhecido como *diéster*) de óleo de semente de colza e durante o mesmo período, outros países também viram a produção local de biodiesel crescer. Em 1998, *Austrian Biofuels Institute* identificou 21 países com projetos comerciais de biodiesel [12].



Na Europa, em maio de 2003, surgiu uma Diretiva pelo Parlamento Europeu, visando a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, com a proposta de que em 2010, 5,75 % dos combustíveis consumidos serem renováveis. Os fabricantes europeus de motores apoiam a mistura de 5 % de biodiesel, sendo que muitas marcas alemãs usam misturas na ordem dos 30 % ou mesmo biodiesel puro. A Galp Energia, único grupo integrado de produtos petrolíferos e gás natural de Portugal, produz aproximadamente 95 % do óleo diesel vendido em Portugal, incorporando atualmente cerca de 7 % de biodiesel, com previsão de um aumento até 10 % para 2020 [13, 14].

1.1.2 No Brasil

No Brasil, desde a década de 20, que o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) já realizava estudos sobre combustíveis alternativos e renováveis. Mais tarde, na década de 60, as indústrias Matarazzo procuraram produzir óleo através dos grãos de café [12].

Nos anos 70, a Universidade Federal do Ceará (UFCE) em pesquisas sobre fontes alternativas de energia, revelou um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional, o biodiesel [12].

Através do Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, foi proposto em 1975 o uso energético de óleos vegetais através do Pró-óleo. Previa-se uma mistura de 30% de óleo vegetal no óleo diesel, com perspectivas para sua substituição integral em longo prazo. Em 1983, o Governo Federal, motivado pela alta nos preços de petróleo, lançou o Programa de Óleos Vegetais – OVEG, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis em veículos que percorreram mais de 1 milhão de quilômetros [12].

Em 2002 foi criado o Programa Brasileiro de Biocombustíveis – Probi biodiesel, com o intuito de promover o desenvolvimento científico e tecnológico de biodiesel. Em 2004, o Probi biodiesel sofreu diversas reformulações, sendo renomeado como Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Nesta última alteração, foram estabelecidas algumas metas para a mistura de biodiesel no diesel derivado do petróleo com a autorização da mistura de 2 % entre 2005 e 2007. No entanto, estes 2 % passarão a ser obrigatórios em todo o território brasileiro a partir de 2008. Atualmente a percentagem obrigatória é de 5 % [12].

1.2 Biodiesel

A definição de biodiesel apareceu pelas mãos de *G. Chavanne*, como mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, ou seja, ésteres alquílicos de cadeia longa de ácidos graxos formados por transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com metanol ou etanol, a partir de vários processos químicos ou biológicos [9]. O biodiesel é



considerado um biocombustível, cuja composição e propriedades obedecem à norma europeia EN 14214 ou norma americana ASTM D6751 ou norma brasileira ANP 07/2008 [15].

É um combustível alternativo de queima limpa e apesar de não ser um derivado do petróleo, pode ser adicionado ao mesmo para formar uma mistura, sendo usado em motores de ignição a compressão sem necessidades de modificação [14, 16].

Como já referido, o biodiesel é produzido através de um processo químico chamado de transesterificação, onde a gordura ou óleo vegetal é usado como matéria-prima reagindo com o álcool. Desta reação, são obtidos dois produtos, um éster (biodiesel) e o glicerol (também designado de glicerina) que pode ser aproveitado no mercado dos sabões. Normalmente, a reação é catalisada por um ácido ou uma base, dependendo das características do óleo e/ou gordura utilizados. O mecanismo de reação da figura 1.2 pode ser dividido em três etapas, onde o triglicerídeo é convertido gradativamente a diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol, numa sequência de três reações reversíveis [14, 16].

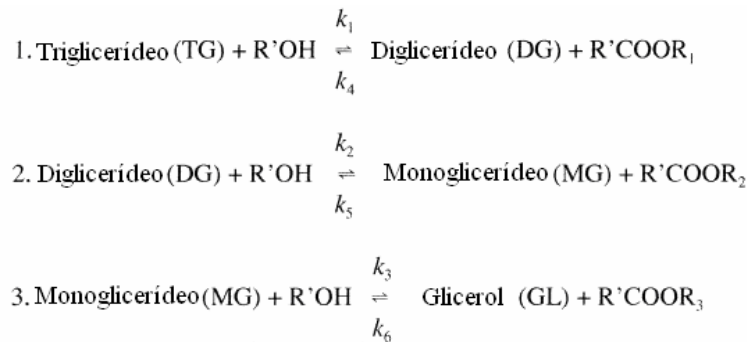


Figura 1.2 – Mecanismo da reação de transesterificação [17].

A figura 1.3 apresenta o mecanismo de reação geral da transesterificação mencionado.

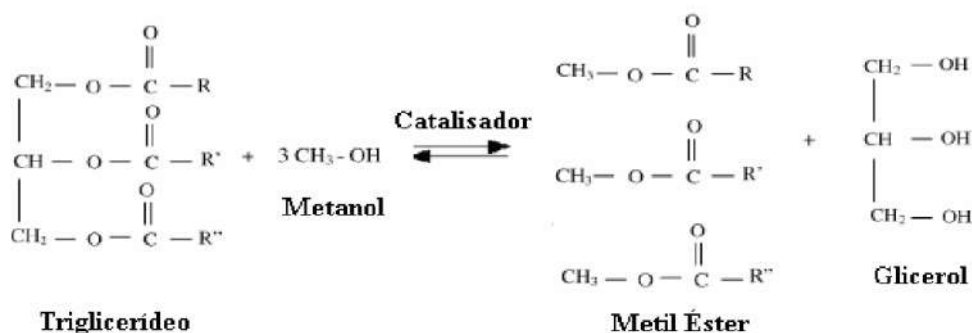


Figura 1.3 – Reação de transesterificação geral da produção do biodiesel [17].

Existem muitos tipos de óleos vegetais, com diferentes composições químicas, que podem ser utilizados para a preparação de biodiesel, sendo os mais estudados os óleos de soja, colza, girassol e palma [14, 16]. Em países como o Brasil, existem outras fontes conhecidas, destacando-se a baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê,



amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, semente de linhaça, etc. [12].

O biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com o óleo diesel em qualquer proporção, sendo que a sua aplicação ganha maior interesse quando utilizado em mistura com óleo diesel de baixo teor em enxofre, pois confere a este melhores características de lubrificante [16]. Na tabela 1.1 estão presentes algumas das propriedades do biodiesel em comparação com o diesel, destacando-se a grande similaridade entre os dois combustíveis.

Tabela 1.1 – Comparação entre as propriedades do biodiesel e diesel [18].

Propriedades	Diesel	Biodiesel
Método padrão	ASTM D975	ASTM D651
Poder calorífico inferior Btu/gal	~129,050	118,170
Viscosidade Cinemática (40°C)	1.3 a 4.1	4.0 a 6.0
Peso Específico kg/l (60°F)	0.85	0.88
Densidade lb/gal (15°C)	7.079	7.328
Água e sedimentos (% volume)	0.05 max	0.05 max
Carbono (% massa)	87	77
Hidrogênio (% massa)	13	12
Oxigênio (% massa)	0	11
Enxofre (% massa)	0.05 max	0.0 a 0.0024
Ponto de Ebulição (°C)	180 a 340	315 a 350
Ponto de Inflamação (°C)	60 a 80	100 a 170
Lubricidade SLBOCLE (g)	2000 a 5000	> 7000
Lubricidade HFRR (mg)	300 a 600	< 300

Em todo o mundo, o biodiesel comercializado passou a ter uma nomenclatura apropriada, que está de acordo com a percentagem presente em mistura. Neste caso, estamos a falar do biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel na mistura, ou seja, no caso de B2 e B20, o combustível tem uma concentração de 2 % e 20 % de biodiesel respectivamente [16].

Atualmente, a experiência demonstra que o biodiesel é usado no mercado de combustíveis, em quatro níveis de concentração: puro (B100); misturas (B20-B30); aditivo (B5) e aditivo lubrificante (B2) [16].

1.3 Vantagens e desvantagens do biodiesel

O biodiesel é um combustível ecológico e renovável, que apresenta uma série de vantagens de natureza ambiental, social, técnica e econômica:



- Vantagem Ambiental: durante a sua combustão, liberta menos CO₂ que aquele que esteve envolvido na sua produção, logo o balanço final às emissões de CO₂ é positivo. Na comparação com o óleo diesel, existe uma redução significativa na emissão de gases poluentes [19, 20].

Não contem benzeno nem outras substâncias aromáticas carcinogênicas, como hidrocarbonetos aromáticos.

É biodegradável e no caso de acidente ou derrame, não coloca em risco o solo e as águas do subsolo. O biodiesel é biodegradável em 21 dias e na ausência de compostos sintéticos e químicos é inerte para o ambiente [20].

- Vantagem econômica: a combustão de biodiesel não contribui para o aumento dos GEE, e sendo neutro ajuda a cumprir o Protocolo de Quioto e outras diretrizes, possibilitando a venda de créditos de carbono. Por outro lado, diminui as importações de petróleo e diesel refinado, sendo particularmente importante em países não produtores de petróleo [20].
- Vantagens sociais: o biodiesel pode ser produzido através de óleos vegetais, animais e reciclados, sendo que particularmente nos vegetais, existem mais de cem tipos de óleo a ser usado. Os óleos reciclados têm como fonte mais comum os restaurantes e cozinhas domésticas. A utilização desta matéria-prima pode ajudar a aumentar os postos de trabalho no setor primário, para aumentar a produção das espécies oleaginosas [19, 20].
- Vantagens técnicas: facilidade nas adaptações dos motores de ciclo diesel. Por outro lado, não é perigoso em transporte, pois o seu ponto de inflamação é superior a 110 °C, o que facilita o armazenamento e manipulação em segurança [19, 20].
Na sua produção, forma-se um outro produto, o glicerol, que pode ser usado na indústria, sobretudo do sabão.

Contudo o biodiesel ainda apresenta algumas desvantagens, sobretudo relacionadas com aspectos técnicos e econômicos:

- Desvantagens técnicas: o biodiesel apresenta uma viscosidade maior que o diesel mineral e, dependendo da natureza da matéria-prima, pode apresentar problemas na injeção do combustível [19].

A baixas temperaturas, o biodiesel pode formar cristais que obstruem as condutas de passagem do combustível. As propriedades dos seus solventes podem degradar certas matérias à base de borracha e espumas de poliuretano [19, 20].

Por vezes, em motores mais antigos, é necessário fazer substituições de tubos e mangueiras à base de borracha para materiais à base de plásticos.



- Desvantagens econômicas: os custos de produção do biodiesel ainda são superiores em relação ao diesel convencional, devido à dependência do custo da matéria-prima [19].

1.4 Matérias-primas

As matérias-primas usadas na produção de biodiesel podem ser divididas em dois grandes grupos, isto é, o grupo de óleos e gorduras e o grupo de álcoois de cadeia curta. Em certos processos de produção, também podemos incluir um grupo dos catalisadores. A escolha do tipo de matéria-prima deve atender ao seu custo de obtenção, custo de transporte e transformação no produto final biodiesel.

1.4.1 Álcool

Os álcoois utilizados na produção do biodiesel podem ser o metanol, o etanol, o propanol e o butanol, sendo que os dois primeiros são os principais álcoois usados no processo. A tabela 1.2 faz um estudo comparativo entre os dois álcoois mais usados, salientando a fonte de produção, as vantagens e desvantagens associadas a cada um.

Depois de escolhido, a razão molar álcool/óleo a ser usada, deve ser superior à estabelecida pela estequiometria do processo, que é de 3:1, no sentido de deslocar o equilíbrio para a formação de produtos, de acordo com o princípio de *Le Chatelier*. Nos processos que usam a catálise homogênea alcalina, mais usada na produção de biodiesel, é comum o uso de 6:1 na razão molar de álcool/óleo [21].

Tabela 1.2 – Comparação dos dois álcoois mais usados na produção de biodiesel [22].

	Metanol	Etanol
Fontes de Produção	Gás natural; Petróleo; Destilado de pirólise de carvão; Produto de gaseificação da biomassa;	Hidratação de alcanos; Fermentação de açúcares; Conversão enzimática de gás sintético; Sintetizado a partir de petróleo e carvão.
Vantagens	Mais barato, mais ativo e utiliza menos álcool na reação de produção de biodiesel; A reação é mais rápida, apresenta menos custos energéticos e menos necessidades volumétricas de equipamentos.	Renovável; Menos tóxico; Menos volátil; Menor risco de incêndio; Produz biodiesel com maior índice de cetano e lubricidade.
Desvantagens	A sua principal fonte não é renovável; Mais tóxico; Mais volátil; Maior risco de incêndio e toxicidade.	A separação da água é difícil devido à azeotropia quando misturado com esta; Os seus ésteres apresentam maior afinidade para o glicerol; Requer desidratação, logo mais custos de equipamentos e energia.



1.4.2 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras podem ter naturalmente origens diferentes, mas é comum o fato de serem constituídos por triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos, podendo no entanto serem divididos em dois grupos devido ao seu estado físico, pois à temperatura abaixo de 20 °C os óleos ricos em ácidos insaturados são líquidos e as gorduras, ricas em ácidos saturados, são sólidas [21].

Os óleos vegetais têm como fontes conhecidas: a mamona, polpa de palma, semente de soja, amêndoa do coco, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola/colza, semente de maracujá, etc. e futuramente outras novas espécies como as algas [21]. A tabela 1.3 estabelece uma relação entre a matéria-prima do biodiesel com a sua capacidade produtiva.

Tabela 1.3 – Produtividade média de óleo por hectare [21].

Oleaginosa	Quantidade produzida (L/ha)	Oleaginosa	Quantidade produzida (L/ha)
Babaçu	1500 - 2000	Girassol	800 – 1.000
Palma	5.500 - 8.000	Mamona	400 – 1.000
Pinhão-manso	3.000 - 3.600	Amendoim	800 – 1.200
Pequi	2.600 - 3.200	Algodão	250 – 500
Macaúba	3.500 - 4.000	Colza/canola	650 a 1000
Soja	400 - 650		

Em relação às gorduras, estas podem ser obtidas a partir de matadouros ou indústrias do pescado, recorrendo a ossos e peles de aves, sebo bovino, a óleos de peixes, a banha de suíno, entre outros, que igualmente podem ter potencial para produção de biodiesel.

Por outro lado, os óleos e gorduras usados, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima. Este uso é particularmente interessante e alternativo, pois a reutilização de matérias permite tornar a produção de biodiesel mais competitiva. Contudo o principal problema na utilização de óleos e gorduras residuais prende-se no tratamento necessário, recorrendo a decantações e neutralizações, para diminuir impurezas e a acidez da matéria-prima [23].

1.4.3 Catalisadores

Na maioria dos processos, é necessário a utilização de catalisadores que podem ter diferentes naturezas: catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos, simples ou complexos. Os catalisadores básicos, usados na rota alcalina estudada neste trabalho, são normalmente o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). As quantidades recomendadas na literatura estão entre 0,1 e 1 % em relação à massa de óleos e gorduras usada [21].



1.5 Processos de produção do biodiesel

1.5.1 Preparação da matéria-prima

O óleo ou gordura usado como matéria-prima deve passar por um tratamento de neutralização que reduza a sua acidez, através de uma lavagem com hidróxido de sódio ou potássio. Seguidamente deve passar por um processo de desumidificação, com o objetivo de melhorar as condições para a reação de transesterificação e conseqüentemente obter a máxima taxa de conversão. Para obtenção de biodiesel por via enzimática, não é necessária esta etapa, pois quanto mais ácidos graxos e água, mais rápida e eficiente será a reação [21].

1.5.2 Catálise homogênea ácida

É um processo usado quando os ésteres de glicerol têm alto teor de ácidos graxos, como é o caso de óleos usados de frituras.

Neste método o catalisador mais usado é o ácido sulfúrico. Esta alternativa de produção é cerca de 6 vezes mais lenta que a via alcalina, possuindo uma conversão de aproximadamente 99 %. Há porém dificuldades na separação do glicerol e a necessidade de uma neutralização [21].

1.5.3 Catálise homogênea alcalina

A catálise homogênea alcalina, processo analisado no presente trabalho, é um meio de produção mais eficiente e menos corrosivo que o processo ácido. É usado quando os ácidos graxos presentes no triglicerídeo estão em baixo teor (menos que 3 %), caso contrário existe o risco de haver reações de saponificação, diminuindo a eficiência da conversão. Os ácidos graxos podem consumir catalisador e também formar sabões, o que dificulta a separação dos ésteres e glicerol. Para materiais com acidez superior a 3 %, como óleos provenientes de fritura e óleos residuais de processo, deve-se proceder um pré-tratamento, como, por exemplo, uma pré-esterificação ácida ou um pré-refino por saponificação usando solução de NaOH para reduzir o teor de ácidos graxos [21].

É sobretudo ideal para óleos vegetais com baixo teor de água, sendo o processo de produção mais empregado na indústria devido ao baixo custo das bases utilizadas [21].

1.5.4 Catálise heterogênea

Os catalisadores heterogêneos surgem como alternativa aos homogêneos, tendo como vantagens o fato de não formar sabões (no caso de catálise alcalina), não corroer equipamentos e ser recuperável no final da reação. Os catalisadores heterogêneos são fáceis



de manusear e podem ser separados por simples filtração no final da reação, sendo novamente reutilizados. Podem, tal como os catalisadores homogêneos, ser de natureza alcalina ou ácida. As taxas de conversão nestas reações dependem do tipo de catalisador e razão molar óleo/álcool.

Por vezes é um processo mais lento que a catálise enzimática e nesses casos pode ser necessária uma maior quantidade de álcool na reação, temperaturas mais elevadas (podem chegar aos 200 °C) e/ou operar a velocidades de agitação mais altas [21].

Um exemplo de catálise heterogênea é a catálise com argilominerais que recorre a uma categoria de resinas de natureza sulfônica.

O catalisador pode ser recuperado por uma filtração depois da reação e ser regenerado, através de um processo onde os sítios ativos que foram envenenados sejam reativados e ocorra uma regeneração das cargas. Evita-se também a neutralização e separação da mistura de reação, e com isso, diminui uma série de problemas ambientais relacionados ao uso de grandes quantidades de solventes e energia, como na catálise homogênea [21].

1.5.5 Catálise enzimática

As enzimas são, em geral, proteínas que atuam como catalisadores biológicos e aceleram a velocidade das reações. As lipases são enzimas classificadas como hidrolases e atuam sobre a ligação éster de vários compostos, sendo os acilgliceróis os melhores substratos conhecidos.

A produção de biodiesel pode acontecer por reação de transesterificação catalisada por lipases imobilizadas através de microorganismos (*Pseudomonas cepacia*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizomncor mieheri*, *Candida antártica* e *Rhizopus oryzae*) [24].

Nestas reações, os tempos de conversão e rendimentos vêm sendo aperfeiçoados, existindo estudos que mostram rendimentos de 92,2 % em 6,3 horas, através da lipase *Rhizomncor mieheri*, num sistema com n-hexano [24].

1.5.6 Pirólise

A pirólise é a conversão de uma substância em outra por aquecimento, degradando cadeias longas em cadeias de menores dimensões. Com a adoção desta técnica de produção de biodiesel não é necessário a utilização de álcoois e catalisadores [21].

A matéria-prima, neste caso óleos ou gorduras, é submetida a uma temperatura de 380 °C, decompondo termicamente os triglicerídeos, com um rendimento de apenas 60 %. Há a produção de um combustível composto por ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos e frações indesejáveis de alcanos e alcenos. Para além dos rendimentos baixos e de produzir



compostos indesejáveis, os equipamentos/instalações para este processo têm custos elevados para uma produção em pequena escala [21].

1.5.7 Fluidos supercríticos

Este processo permite obter ésteres de ácidos graxos sem a utilização de catalisadores, tornando mais fácil a separação dos produtos dessa reação. A matéria-prima reage com o álcool a altas pressões (45 MPa) e temperaturas (350 °C), fazendo com que a mistura fique na forma gasosa, proporcionando homogeneidade, fazendo com que hipoteticamente o solvente supercrítico assuma natureza hidrofílica, com constante dielétrica baixa. Dessa forma, os triglicerídeos não polares podem ser bem solvatados pelo fluido supercrítico, formando um sistema unifásico álcool/água. É um processo com alta velocidade de reação, o qual necessita de 240 segundos para ter uma conversão de praticamente 100 % dos triglicerídeos em biodiesel [21].

Todavia, a razão molar de 42:1 na relação álcool/óleo e as altas pressões e temperaturas, ainda tornam este processo industrialmente inviável [21].

1.5.8 Condições operacionais

No sentido de obter uma comparação clara entre todos os processos de produção do biodiesel, a tabela 1.4 analisa e compara todas as condições de operação envolvidas e suas respectivas diferenças.

Tabela 1.4 – Condições operacionais dos processos de produção de biodiesel [25].

Condições	Catálise Homogênea Alcalina	Catálise Homogênea Ácida	Catálise Heterogênea	Catálise Enzimática	Fluidos Supercríticos
Temperatura (°C)	70/60	80	60; 67,5	25	350
Pressão (bar)	4	4	1	1	200
Razão molar Álcool:Óleo	6:1	50:1	4,5:1; 6:1	3:1	42:1
Tempo de Residência (h)	¼	4	3	--	0,333
Catalisador	1/1 (% mássica)	3:1 Razão molar cat.:óleo	1; 3 (% mássica)	4 (% mássica)	Não tem.

Da comparação efetuada na tabela 1.4, os dados que têm maior interesse e que servirão de apoio neste trabalho, dizem respeito à catálise homogênea alcalina, que é o processo aqui estudado.



2 Estado da Arte

Nos dias de hoje, o biodiesel já é um biocombustível que tem a sua cotação no mercado mundial de uma forma cada vez mais marcante. Para ajudar a perceber o panorama atual do biodiesel no mundo e no dia-a-dia, este capítulo aborda temas como a produção e o consumo desse biocombustível nos principais países, suas etapas de produção industrial, pelo processo alcalino que será abordado no presente trabalho e seu consumo de energia.

2.1 Produção e consumo mundial de biodiesel

O biodiesel é um biocombustível em crescimento em todo o mundo, que tem alcançado resultados promissores em várias partes do planeta. Os principais países responsáveis pela produção mundial de biodiesel são: Brasil, Estados Unidos da América e países da União Européia, contudo, também a Argentina, Malásia, Austrália, Tailândia, Índia, Filipinas, Coreia do Sul, entre outros, têm demonstrado grandes avanços nos últimos anos.

A produção de cada país depende de matérias-primas diferentes, isto é, enquanto a União Européia depende principalmente da colza; os Estados Unidos da América dependem da soja e da colza; o Brasil depende da soja, algodão, girassol e outros; e assim por diante [26].

A nível europeu, o biodiesel é produzido à escala industrial desde a década de 1990, tendo atingido 9.570 milhões de toneladas em 2010, destacando-se países como a Alemanha, França, Espanha e Itália, tal como mostra o gráfico da figura 2.1. Na Europa, também se registrou um aumento de 5,5 % na produção de biodiesel de 2009 para 2010 [27].

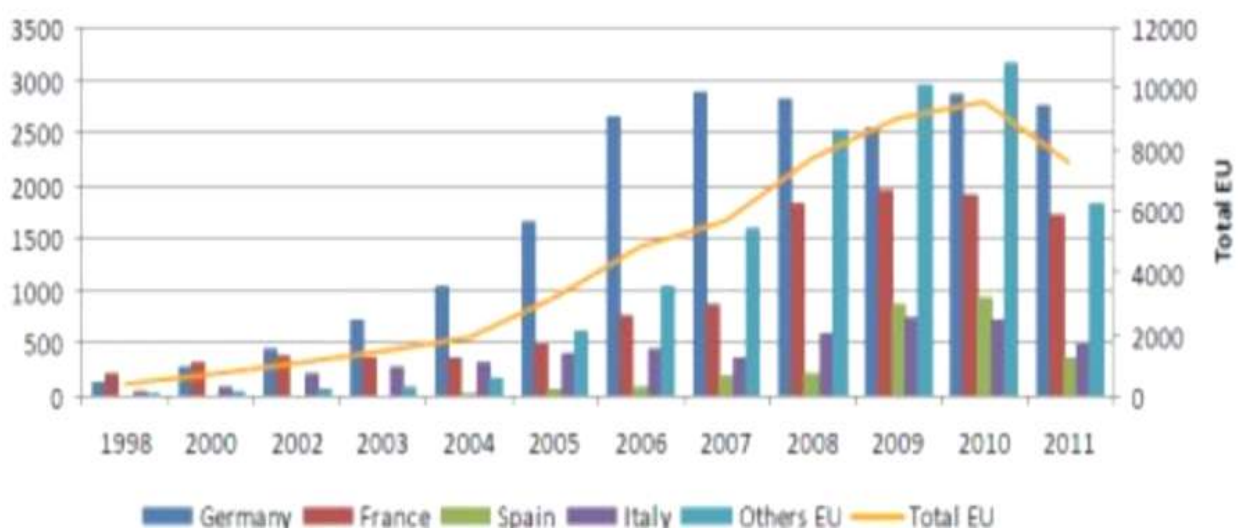


Figura 2.1 – Produção europeia registrada até 2010 e prevista para 2011 [27].



Uma análise mundial, tendo como base a produção de biodiesel em 2010 para os principais produtores (figura 2.2), demonstra que a Alemanha foi quem mais produziu com uma média de 49.000 barris/dia, seguindo-se o Brasil com cerca de 41.311 barris/dia, depois a França 37.000 barris/dia, Argentina com 36.000 barris/dia, os Estados Unidos da América com 20.180 barris/dia, a Espanha com 16.000 barris/dia e por último a Itália com 14.500 barris/dia [28].

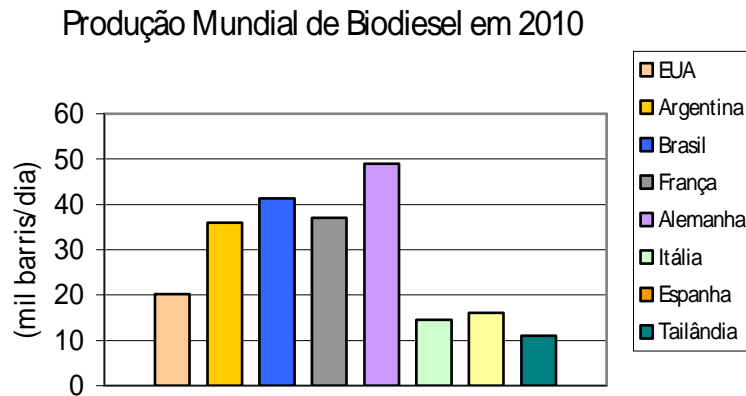


Figura 2.2 – Produção mundial para valores médios diários em 2010 [28].

Por continente, tendo em conta a produção mundial de 365.692 barris/dia, a Europa foi quem mais fabricou, com uma média de 183.110 barris/dia, seguindo-se a América do Sul/Central com 85.342 barris/dia, depois os continentes Asiático/Oceania com 41.031 barris/dia e por fim a América do Norte com 22.680 barris/dia [28].

A Europa é o continente que mais produz e consome biodiesel, chegando em 2010 a consumir em média cerca de 232.600 barris/dia, o que permite dizer que a sua produção não chegou a superar as suas necessidades [28]. A figura 2.3 estabelece uma relação entre o consumo e produção do biodiesel no mundo, demonstrando um claro incremento desses fatores nos últimos anos.

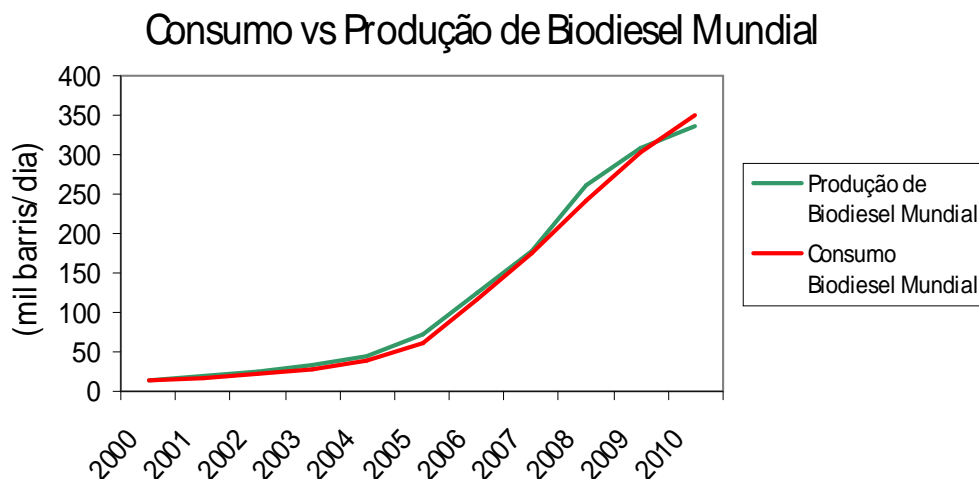


Figura 2.3 – Evolução na produção e consumo mundial registrada de 2000 até 2010 [28].



Tendo em conta a produção e o consumo de biodiesel mundial verificados até 2010, é provável que a sua afirmação no mercado mundial de combustíveis seja cada vez maior, acrescido ao fato de existirem cada vez mais incentivos ambientais e energéticos.

2.2 Produção industrial de biodiesel

A produção industrial de biodiesel é, em sua quase totalidade, conduzida por via de reação de transesterificação, usando óleo vegetal e álcool como matérias-primas. Dos processos de produção já mencionados, a catálise homogênea alcalina, usando NaOH ou KOH, está claramente consolidada em nível industrial, sendo o processo abordado neste trabalho.

Nestes processos, a base (catalisador) é dissolvida no álcool e adicionada ao óleo. São utilizados reatores agitados, com ou sem aquecimento. A figura 2.4 representa um fluxograma simplificado do processo industrial associado à produção de biodiesel por catálise homogênea alcalina.

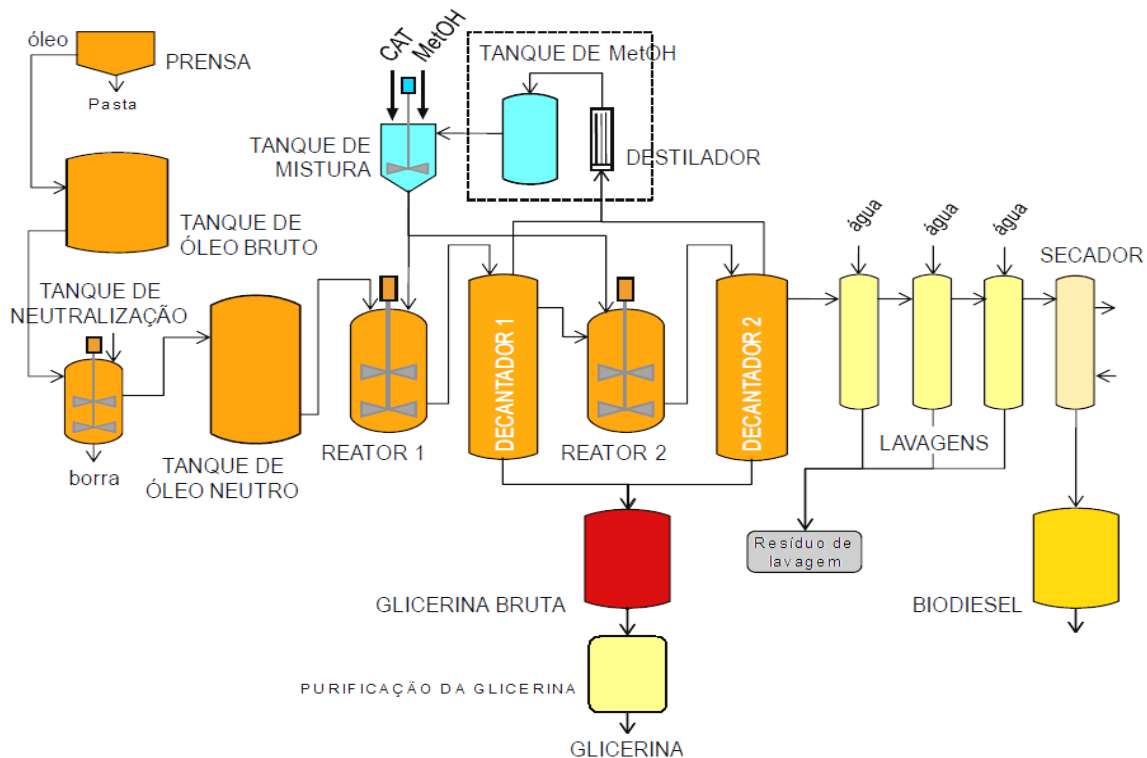


Figura 2.4 – Fluxograma simplificado do processo para produção de biodiesel via catálise homogênea alcalina [29].

Na maioria das situações, o processo industrial é muito semelhante seguindo padrões conhecidos, podendo salientar-se algumas etapas que também estão representadas na figura 2.4.

2.2.1 – Preparação da matéria-prima (óleo)

O óleo bruto que chega à unidade de produção tem que ser refinado, através de várias etapas que transformam o óleo numa matéria-prima apropriada à produção do biodiesel. O óleo deve ser processado com baixo teor de ácidos graxos e baixa umidade de forma a evitar a formação de produtos saponificados que diminuem a conversão [30]. As etapas da preparação do óleo são:

2.2.1.1 – Condicionamento

Transformação de fosfolipídeos não hidrolisáveis em formas hidratáveis pela quebra do complexo metal/fosfatídeos com ácidos fortes sob aquecimento a 90 °C (figura 2.5) [30].



Figura 2.5 – Etapa do condicionamento do óleo bruto [30].

2.2.1.2 – Neutralização

Corresponde à saponificação dos ácidos graxos por álcalis (soda cáustica), como pode ser visualizado na figura 2.6 [30]



Figura 2.6 – Etapa da neutralização do óleo bruto [30].

2.2.1.3 – Lavagem

Remoção de sabões residuais através de água quente (figura 2.7) [30].

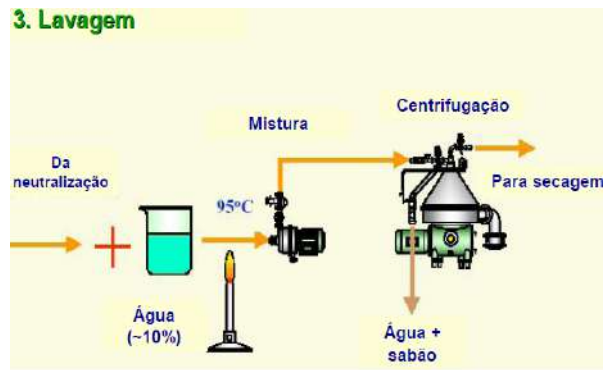


Figura 2.7 – Etapa da lavagem do óleo bruto [30].

2.2.1.4 – Secagem

Remoção da umidade sob vácuo (figura 2.8) [29].

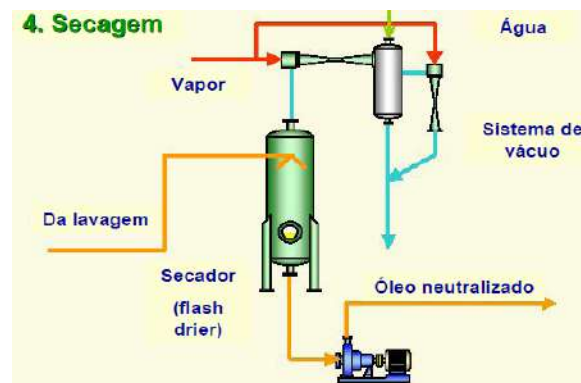


Figura 2.8 – Etapa da secagem do óleo bruto [30].

2.2.2 – Preparação do catalisador (solução alcoólica)

Os catalisadores homogêneos habitualmente usados na indústria, como o NaOH e o KOH, são solubilizados na mistura reacional. O teor de catalisador normalmente deve ser de 0,5 a 1,5 % em massa em relação à matéria-prima usada, dependendo da acidez do óleo e da quantidade de álcool usado. A utilização de pouco catalisador torna as reações muito lentas, mas, no caso de excesso, existe o risco da formação de gel indesejável para a reação [30].

2.2.3 – Processo reacional

O álcool e o catalisador são misturados em tanques de mistura (figura 2.4), de onde serão encaminhados para os reatores, nos quais ocorre a reação de transesterificação. É importante destacar que o álcool é adicionado em excesso a fim de deslocar o equilíbrio para um rendimento máximo de biodiesel.

Em pequena escala, deve ser usado um reator em batelada para garantir maior controle operacional, com a possibilidade de acertos pós-reacionais. Por seu lado, uma operação em



grande escala, deve ser conseguida com um reator contínuo, pois permite uma maior produção, apesar da necessidade de maior instrumentação e controle [30].

2.2.4 – Separação de fases

Como o biodiesel e o glicerol têm densidades diferentes, a separação das fases pode ser feita por decantação ou centrifugação. No final desses processos, obtém-se uma camada inferior rica em glicerol e uma camada superior rica em biodiesel, tal como está representado na figura 2.9. Ambas as fases estarão contaminadas com excesso de álcool, água e catalisador, sendo importante que sejam posteriormente purificadas.

A decantação é mais barata, contudo pode ser muito lenta. Por outro lado, a centrifugação é mais cara, mas mais eficiente e rápida que a anterior.



Figura 2.9 – Separação do biodiesel e glicerol por decantação [31].

2.2.5 – Recuperação do excesso de álcool

O excesso de álcool que normalmente fica acumulado nas duas fases é recuperado por destilação e reciclado para ser novamente usado na produção de biodiesel, melhorando a eficiência do processo produtivo.

2.2.6 – Lavagem do biodiesel

O biodiesel deve ser lavado com água para remoção dos contaminantes. A água é mais densa que o biodiesel e absorve o excesso de álcool, catalisadores e impurezas em suspensão. A remoção do catalisador com água deve ser cuidadosa, para evitar a emulsificação da mistura pela ação do sabão. Vários ciclos de lavagem podem ser necessários nesta etapa. A figura 2.10 representa as etapas de lavagem que acontecem durante esta fase [30].

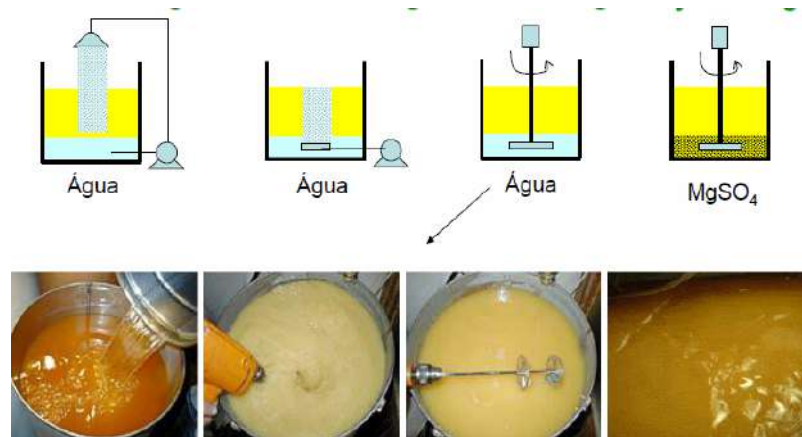


Figura 2.10 – Fases da lavagem do biodiesel com água [30].

2.2.7 – Secagem do biodiesel

Normalmente o método de secagem consiste no aquecimento do biodiesel a uma temperatura de 130 °C para remover o excesso de água que resultou da lavagem. Alternativamente também pode ser usado sulfato de sódio anidro seco, que depois é separado por centrifugação [30].

2.2.8 – Purificação do glicerol

O glicerol pode ser purificado através da destilação e/ou neutralização. A destilação ocorre sob alto vácuo de 600 a 1330 Pa absoluto com a injeção de vapor vivo para prevenir a polimerização e a decomposição do glicerol. Este processo pode alcançar valores de 99 % de pureza no glicerol [30].

A neutralização do glicerol com um ácido, usualmente ácido clorídrico ou fosfórico, promove a sua purificação que depois de ser evaporada pode atingir uma pureza de 60 a 80 % e aumentar para 99,5 % se seguir para uma destilação a vácuo ou uma adsorção contínua [32].

2.3 Investigações recentes e perspectivas futuras

Muitos autores consideram que o ciclo do biodiesel de primeira geração, derivado de matérias-primas nobres como óleos e gorduras neutras, está com os dias contados. Independentemente da legitimidade ou não desta hipótese, o principal argumento reside na disponibilidade e alto custo da matéria-prima e suas implicações em relação à segurança alimentar. Por outro lado, novas tecnologias associadas ao processo produtivo, como a utilização de fluidos supercríticos ou a agitação ultrassônica têm sido desenvolvidas para melhorar a eficiência e diminuir os custos de produção.



2.3.1 Produção de biodiesel a partir de algas ou fungos

Entre as muitas alternativas de produção de biocombustíveis, o cultivo intensivo de algas e fungos tem recebido especial atenção devido à possibilidade de se produzir até 200 vezes mais óleo por hectare, sem a necessidade do uso de terras férteis, isto em comparação com as matérias-primas oleaginosas convencionais [33].

O processo de produção de biodiesel a partir de micro-algas é realizado com a recolha de uma amostra de água salinizada, seguida do isolamento e identificação das melhores espécies. Depois de isoladas, as diferentes espécies de micro-algas são levadas a um tanque cheio de nutrientes para que se reproduzam. Após quatro dias, vão à secagem e são embaladas para evitar o seu contato com a luz e o oxigênio do ar. Na última etapa do processo, as micro-algas secas são colocadas no reator, que realiza dois processos distintos: a extração do óleo e a sua transformação em biodiesel [33].

Contudo, o alto teor de ácidos graxos no óleo obtido de algas encarece o seu processo de produção sendo agravado pelo alto grau de insaturação, tornando o biodiesel produzido mais sensível à oxidação. Em consequência, o custo de produção de óleo a partir de algas é hoje cerca de 20 vezes superior, por exemplo, ao do óleo de soja. Apesar disso, esta fonte de óleo para o biodiesel é muito promissora, sendo necessário que se encontrem condições adequadas para seu crescimento em grande escala, de forma que a produção de óleo seja viável economicamente [33].

2.3.2 Biodiesel nanoaditivado

Estudos recentes têm demonstrado que a adição de nanopartículas de óxido de alumínio melhora o desempenho e a queima do biodiesel, reduzindo também as emissões nocivas e poluentes associadas ao biocombustível. A explicação para tal efeito deve-se à alta relação volume/superfície dessas partículas, com diâmetros médios na ordem dos 51 nm. Essas partículas melhoram a queima do biodiesel, pois aumentam as superfícies de contato (catalisadores mais eficientes) e ao mesmo tempo aumentam a mistura entre ar e combustível, garantindo uma queima mais completa [34].

Um obstáculo à aplicação desse tipo de nanotecnologia é o alto custo de produção das partículas [34].

2.3.3 Matérias-primas em investigação

Recentemente, várias matérias-primas têm surgido associadas à produção de biodiesel, algumas delas bastante curiosas. De fato, várias investigações mostraram que é possível produzir biodiesel a partir de penas de frango, borras de café, tequilha, chocolate, fraldas descartáveis, melancia, folha da *Cannabis sativa* ou até mesmo gordura de jacaré [35].



No caso particular das penas de frango, as investigações realizadas em 2009 na Universidade de Nevada, nos Estados Unidos da América, demonstraram que é possível obter entre 7 % e 11 % de biodiesel da gordura das penas através de fervuras e processos químicos específicos. A mesma Universidade, revelou que aproximadamente 15 % da borra seca de café é óleo e, assim como o óleo de soja, pode ser convertido em biodiesel [35].

2.3.4 Produção de biodiesel com mistura por ultrassons

O processo convencional de produção de biodiesel é realizado em reatores fechados, com o recurso da energia mecânica para promover a mistura. Recentemente surgiram reatores que usam ondas ultrassônicas na produção de biodiesel tendo como princípios fundamentais a utilização de um dispositivo, conhecido como um gerador de ultrassons, que aciona um transdutor de ultrassons, produzindo ondas no seio da mistura de óleo e álcool. Estas ondas vibratórias podem criar bolhas que, eventualmente rebentam e, quebram mais facilmente as ligações moleculares, permitindo que os dois líquidos se misturem a um ritmo muito mais rápido [36].

Este processo pode reduzir o tempo de produção de uma a quatro horas para cinco ou menos minutos e consegue reduzir as quantidades de álcool em excesso, as quantidades de catalisador, a quantidade de energia elétrica consumida e melhora a qualidade do glicerol [36].

2.4 Consumo energético na produção do biodiesel

O biodiesel pode ser produzido por diversos métodos, alguns deles ainda em investigação, outros já implementados industrialmente. Um dos principais objetivos deste trabalho consiste em perceber quais as dimensões energéticas envolvidas na produção de biodiesel, sobretudo aquelas que dizem respeito ao processo aqui estudado. Esse conhecimento poderá ser importante pois permitirá identificar quais os equipamentos que mais consomem energia no processo e assim ajudar a identificar possíveis oportunidades de melhoria.

Apesar da pouca informação disponível, serão apresentados neste item, alguns valores, resultantes de simulações, publicados na literatura.

2.4.1 Comparação de dois processos alcalinos com e sem pré-tratamento

As condições operacionais dos processos em questão estão caracterizadas na tabela 2.1, e dizem respeito a dois processos em circunstâncias diferentes.



Tabela 2.1 – Condições operacionais dos processos analisados em 2.4.1 [37].

	CA I	CA II
Reação	Transesterificação	Esterificação/ Transesterificação
Catalisador	NaOH	H ₂ SO ₄ /NaOH
Temperatura (°C)	60	70/60
Pressão (kPa)	400	400
Tempo de reação (min)	60	60
Razão metanol:óleo (molar)	6:1	6:1/6:1
Conversão (%)	95	100/95

O diagrama do processo que se refere à transesterificação dos estudos CAI e CAII é o mesmo e encontra-se representado na figura 2.11. O diagrama do pré-tratamento, realizado apenas pelo estudo CAII, é apresentado na figura 2.12.

Nos dois estudos, a reação de transesterificação ocorre no reator CRV-100. Os produtos da reação são alimentados em uma coluna de destilação multi-estágios (T-101) para recuperar o excesso de metanol, que volta a ser utilizado na alimentação ao reator. O restante é conduzido a uma coluna de extração líquido-líquido (T-102), que por lavagem com água, retira do produto, grande parte de glicerol e NaOH.

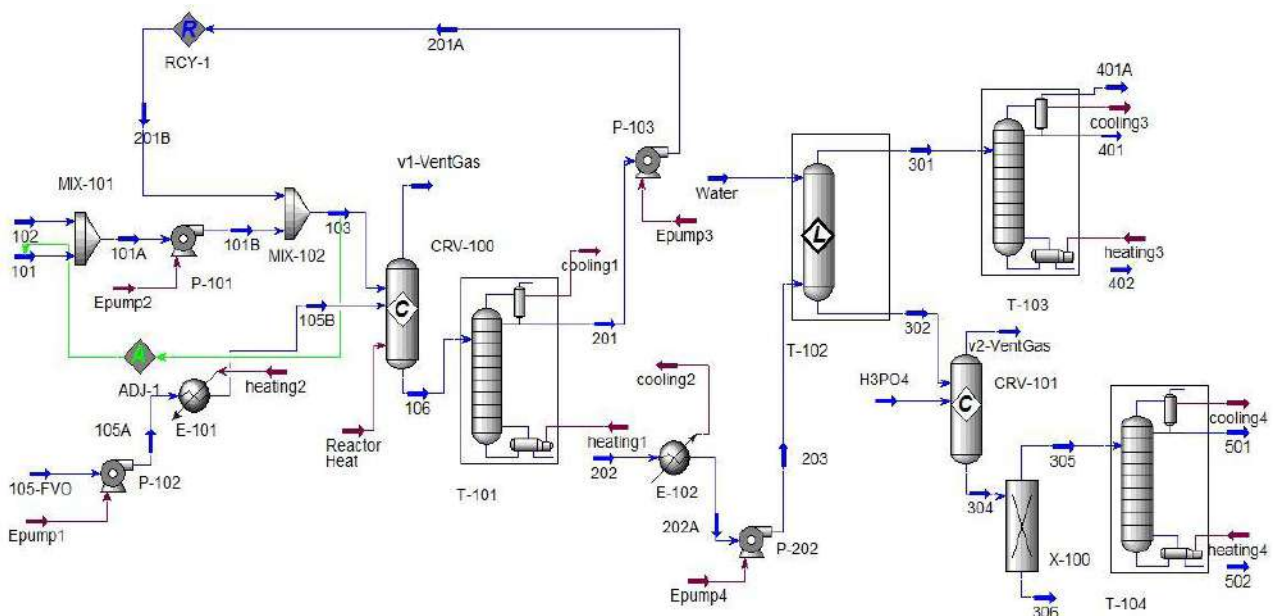


Figura 2.11 – Diagrama geral do processo dos estudos CAI e CAII [37].

A corrente que deixa a coluna de extração rica em glicerol é neutralizada com H₃PO₄ no reator CRV-101 e conduzida a uma coluna de destilação para purificar o glicerol (T-104). Por



outro lado, a corrente que tem biodiesel, água e metanol é também purificada noutra coluna de destilação (T-103).

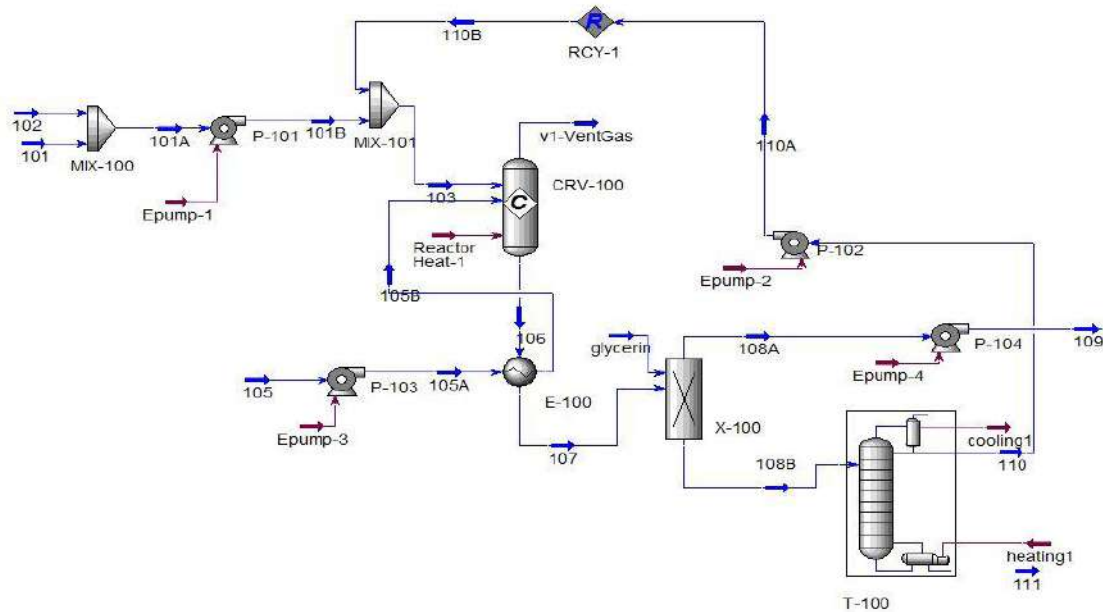


Figura 2.12 – Diagrama do pré-tratamento do estudo CAII [37].

O pré-tratamento tem por objetivo reduzir elevados teores de ácidos graxos, recorrendo a uma reação de esterificação (CRV-100) na presença de um catalisador ácido. Esta etapa pode ser necessária, pois em muitos casos o teor de ácidos graxos nos óleos estão acima do desejável (limite máximo de 3 %), sendo prejudicial no processo reacional alcalino.

O consumo de energia foi analisado para as duas situações e a intensidade energética de cada operação unitária foi comparada. A tabela 2.2 demonstra a energia consumida nos modelos simulados para uma capacidade anual de 40.000 toneladas de produção de biodiesel.

Tabela 2.2 – Comparação do consumo de energia dos processos analisados em 2.4.1 [37].

	CA I (kW)	CA II (kW)
Bombas	1,043	1,688
Trocadores de calor	83,45	34,05
Colunas de destilação		
Recuperação do metanol	664	3152,8
Purificação do biodiesel	2069	2033
Purificação do glicerol	31,92	36.8
Total	2849	5258

Nesta análise verifica-se que o processo que consome menos energia é o primeiro, que diz respeito à catálise homogênea alcalina sem pré-tratamento. As operações unitárias de



purificação que ocorrem nas colunas de destilação são as mais intensivas no consumo de energia, representando cerca de 88 % do consumo total nos processos de produção.

Nestes dois processos alcalinos, o segundo consome mais do dobro de energia do primeiro, devido ao consumo de energia na recuperação do metanol. Como no segundo processo existem duas reações, uma de esterificação e outra de transesterificação, a utilização de metanol é maior, e conseqüentemente a energia gasta na sua recuperação também será.

3 Metas e fases do trabalho

Este trabalho começou a ser desenvolvido no Instituto Superior de Engenharia do Porto e teve continuidade na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, durante o período de intercâmbio estudantil. As metas adotadas para a concretização do trabalho são listadas a seguir, a partir da definição que a catálise alcalina homogênea seria o foco do estudo:

- 1- Construção e desenvolvimento do fluxograma do processo;
- 2- Estabelecimento do tipo de alimentação, reação, capacidade produtiva e demais critérios de operacionalidade do processo;
- 3- Simulação do processo e análise dos consumos energéticos;
- 4- Identificação de oportunidades de melhoria do processo no sentido de minimizar utilidades e custos globais.
- 5- Alteração do fluxograma inicial de acordo com a(s) oportunidade(s) identificada(s) no ponto 4;
- 6- Estimativa de custos e análise econômica antes e após integração energética;
- 7- Comparação dos resultados e conclusões finais.

A simulação do processo e a obtenção de resultados será efetuado com auxílio do software de simulação Aspen Plus versão 20.0 criado pela *Aspen Technology products*.

As etapas do trabalho encontram-se representadas na figura 3.1.

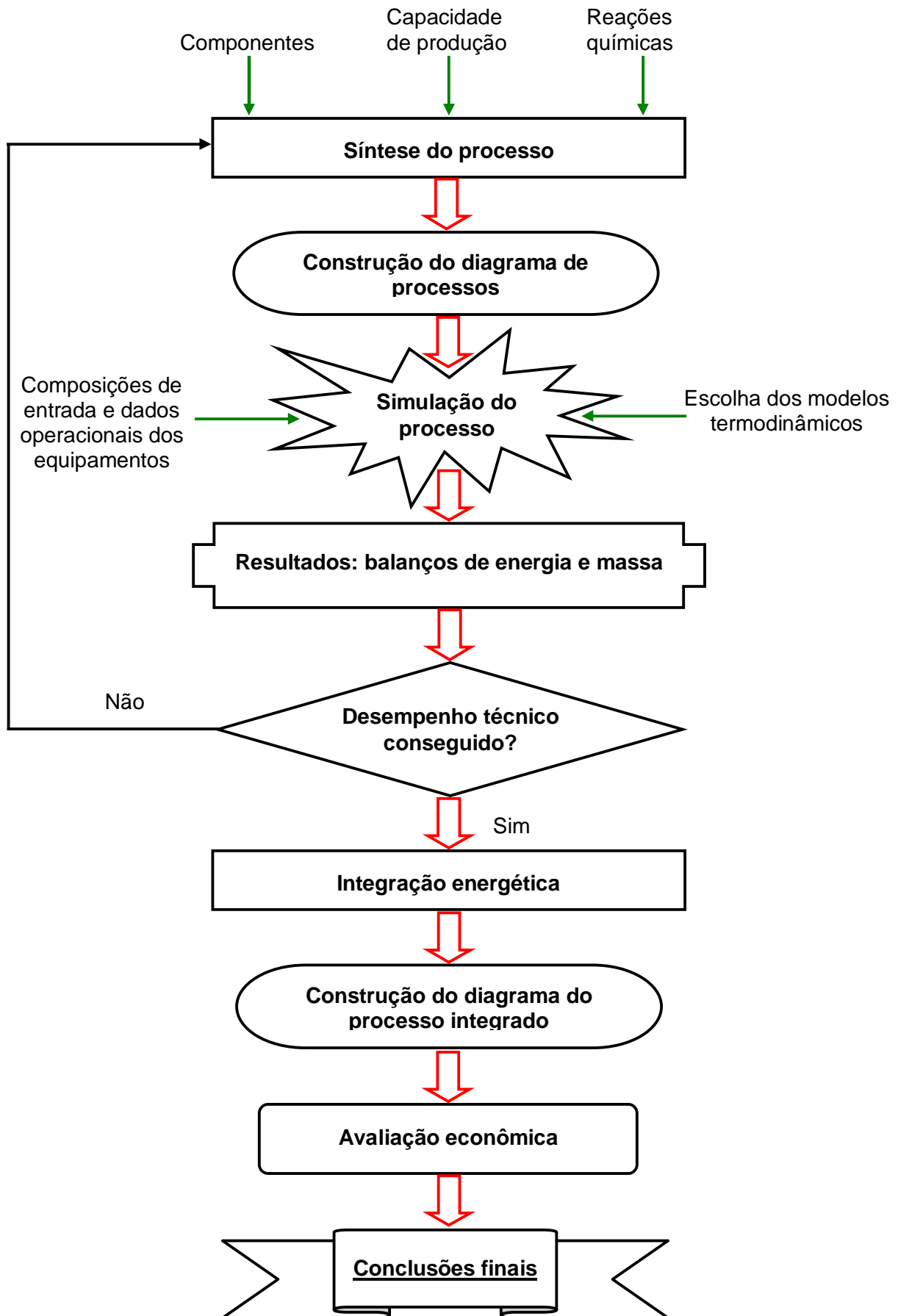


Figura 3.1 – Diagrama esquemático das fases desenvolvidas no trabalho.



4 Metodologia

Neste capítulo alguns métodos ligados à Engenharia de Processos são discutidos e apresentados, pois sustentam grande parte deste trabalho e permitem compreender a base da realização de muitas das suas etapas.

4.1 Síntese de processos

A criação ou síntese de um processo é uma abordagem sistemática para a seleção e interconexão de operações unitárias, como resposta à necessidade de produzir um determinado produto. Pode ter aplicação quer na criação de novos processos quer na melhoria do funcionamento de unidades de produção já existentes.

No caso concreto deste trabalho, a síntese de processos será aplicada na proposição de um processo de produção de biodiesel via catálise homogênea alcalina, tendo como base informações de outros processos idênticos simulados por outros autores.

Esta área da Engenharia de Processos assenta basicamente no pressuposto de que a otimização técnica e econômica de um processo só poderá ser encontrado quando existe a configuração mais adequada do fluxograma. Em síntese de processos, as entradas e saídas são conhecidas como mostrado na figura 4.1 [38]

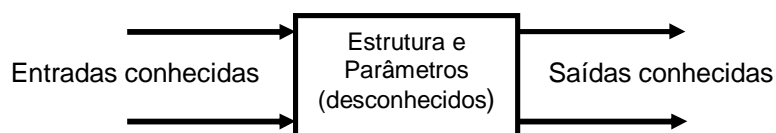


Figura 4.1 – Síntese base de um processo [38].

Existe sempre uma necessidade crítica de sistematicamente alcançar a solução ótima entre as inúmeras alternativas. A solução ótima pode não ser intuitivamente óbvia e, portanto, é necessário compreender e tratar o processo como um sistema integrado. Nessa linha de orientação, os métodos usados em síntese cobrem uma grande área de atuação: matérias-primas, pré-tratamentos, reatores, seleção de percursos reacionais alternativos, especificações básicas, condições operacionais, sequências de separação, reciclagens, purificação dos produtos; descarga/tratamento de efluentes, etc. [38].

4.2 Análise de processos

Depois de construído, o processo é decomposto nos seus elementos constitutivos, a fim de analisar o desempenho de cada elemento individualmente e/ou globalmente. A previsão detalhada de características, tais como vazões, composições, temperaturas e pressões é feita



através de técnicas de análise que incluem modelos matemáticos, correlações empíricas, e ferramentas de processamento e simulação (figura 4.2) [38].

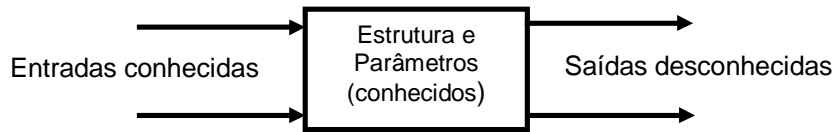


Figura 4.2 – Análise típica de um processo [38].

4.3 Integração de processos

A integração de processos (IP) é uma área na qual são aplicados métodos gerais e sistemáticos para o projeto de sistemas de produção integrados, com ênfase especial no uso eficiente de energia e redução de efeitos no meio ambiente.

A grande contribuição para esta metodologia aconteceu na década de 70 com o desenvolvimento da *tecnologia pinch*, que possibilitou a identificação através de fundamentos termodinâmicos dos consumos mínimos de energia e dos chamados pontos de estrangulamentos (*“pinch points”*). Mais tarde, na década de 80, alguns autores trabalharam em uma abordagem alternativa de análise adotando a chamada programação matemática na resolução de problemas típicos da integração de processos [39].

A IP analisada no presente trabalho, com base nos conceitos da *tecnologia pinch*, estabelece a possibilidade de emparelhamento entre correntes quentes e correntes frias (necessidades recíprocas), se as temperaturas respectivas permitirem a troca de calor entre elas, de acordo com a segunda lei da Termodinâmica. Neste procedimento, apenas se recorre ao uso de utilidades após esgotadas as possibilidades de troca entre correntes do processo [39].

A consequência direta desta aplicação é a redução do consumo de utilidades, e portanto menores consumos energéticos globais do processo, continuando a satisfazer todas as necessidades individuais identificadas na definição do problema, e atingindo portanto uma maior eficiência de interligação [39].

A *tecnologia pinch* ou do ponto de estrangulamento (PE) é um dos grandes alicerces da IP com grande aplicação mundial. É uma metodologia sequencial, em sua etapa inicial, se caracteriza por descrever um conjunto de objetivos energéticos, como o consumo mínimo de utilidades, o número mínimo de equipamentos e a área mínima total de transferência de calor (relacionada com o custo de investimento).

Adicionalmente, através de métodos gráficos ou mais rigorosamente, com de métodos algébricos, é identificado o PE do processo estudado. A seguir a metodologia indica a síntese da rede de trocadores de calor (RTC) com mínimo consumo de utilidades, que posteriormente



é evoluída, com objetivo de minimizar o seu custo total (soma dos custos de utilidades e dos equipamentos). Este resultado final é representado esquematicamente na figura 4.3 [39].

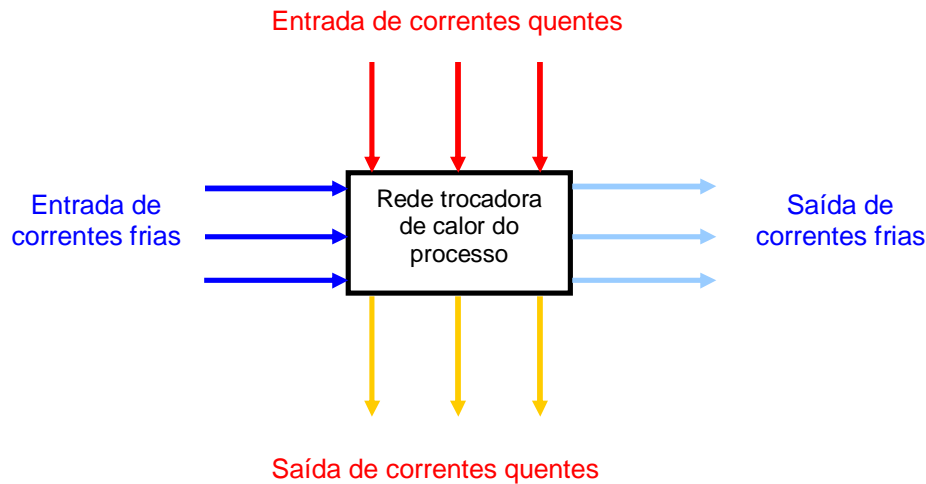


Figura 4.3 – Rede trocadora de calor de um processo [38].

Para uma dada RTC, torna-se importante a identificação da quantidade de calor ótima a ser removida ou adicionada, assim como as correntes quentes e frias necessárias para otimizar a recuperação de calor e minimizar os custos. Atualmente, como já comentado, procura-se a geração de uma estrutura de rede que apresente a melhor relação entre o custo operacional (consumo de utilidades quente e fria) e o custo investido (unidades de troca térmica).

4.3.1 Método gráfico

Método gráfico pode ser aplicado através da construção do "Diagrama das Curvas Compostas". Para um dado processo, e para cada intervalo de temperaturas, podem adicionar-se separadamente as variações de entalpia referentes às correntes quentes e frias.

A quantidade de calor cedida ou recebida por cada corrente pode ser calculada [38].

Correntes quentes:

$$Q_q = MC_{pq} \times (T_{qe} - T_{qs}) \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde,

Q_q = quantidade de calor perdida por qualquer corrente quente.

MC_{pq} = (vazão da corrente quente) x (calor específico da corrente quente).

T_{qe} = temperatura de entrada da corrente quente.

T_{qs} = temperatura de saída da corrente quente.

$$Q_f = MC_{pf} \times (T_{fs} - T_{fe}) \quad (\text{Equação 4.3})$$

onde,

Q_f = quantidade de calor ganha por qualquer corrente fria.

MC_{pf} = (vazão da corrente fria) x (calor específico da corrente fria).



T_{fe} = temperatura de entrada da corrente fria.

T_{fs} = temperatura de saída da corrente fria.

O diagrama é então representado num gráfico temperatura vs entalpia, figura 4.4. Nesse diagrama são construídas as duas curvas compostas (correntes quentes e correntes frias). A construção de cada uma destas curvas envolve a divisão do eixo das temperaturas em diferentes intervalos, definidos pelas temperaturas inicial e final das correntes. O MC_p em cada intervalo é igual à soma dos MC_p individuais das correntes quentes/frias existentes no intervalo. A troca de calor é termodinamicamente viável em qualquer ponto do diagrama, quando a curva composta da corrente fria está localizada abaixo da curva composta da corrente quente em toda a gama de temperaturas de integração. A curva composta da corrente fria pode ser movida para a direita ou para a esquerda, até tocar na curva composta da corrente quente. O PE é o ponto em que as duas curvas se tocam ao serem deslocadas na horizontal [39].

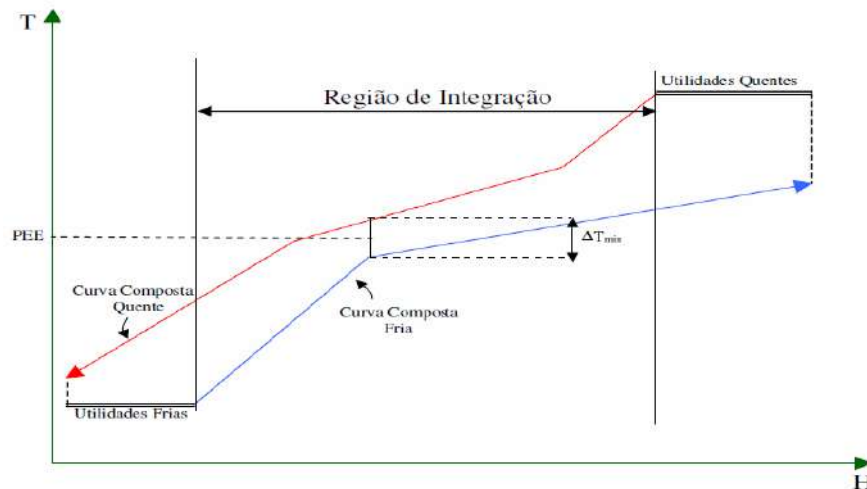


Figura 4.4 – Diagrama de curvas compostas do *pinch* térmico [40].

Do diagrama da figura 4.4, é possível obter as seguintes informações:

- A quantidade máxima de energia que é possível recuperar por transferência de calor entre as correntes do processo ($Q_{recuperado}$ – região de integração);
- A quantidade mínima de calor exterior a fornecer ao processo por uma utilidade quente ($Q_{H,min}$);
- A quantidade mínima de calor a retirar ao processo, utilizando uma utilidade fria ($Q_{C,min}$);
- Localização do PE, para um dado ΔT_{min} [39].



O ΔT_{\min} é definido como o valor mínimo da diferença de temperaturas imposto, de modo a garantir uma força motriz à transferência de calor [39]. Assim, em qualquer troca no processo, deve ser satisfeito o requisito:

$$T_q \geq T_f + \Delta T_{\min}, \quad (\text{Equação 4.3})$$

onde,

T_q = temperatura da corrente quente.

T_f = temperatura da corrente fria.

ΔT_{\min} = força motriz mínima para a troca de calor no processo.

Observa-se que no PE as correntes quentes e frias têm o ΔT_{\min} arbitrado inicialmente como força motriz para a troca de energia térmica.

4.3.2 Método algébrico – Determinação do mínimo consumo de utilidades

Apesar de fornecer informação importante, a determinação do consumo mínimo de utilidades externas a partir das curvas compostas é pouco correta. Neste sentido, recorre-se a um algoritmo para essa determinação, a Cascata de Calor (método aplicado neste trabalho). A idéia base deste método é verificar, para cada intervalo de temperaturas, a quantidade máxima de calor a ser trocado pelas correntes do processo, de modo a minimizar as necessidades de utilidades quentes e frias [38, 39].

1 - O primeiro passo consiste em dividir o processo em intervalos de temperatura, tal como efetuado na construção das curvas compostas. Para tal, calculam-se as temperaturas corrigidas para correntes frias $T'F$ e correntes quentes $T'Q$ [39].

$$T'F = TF + (\Delta T_{\min}/2) \quad (\text{Equação 4.4})$$

$$T'Q = TQ - (\Delta T_{\min}/2) \quad (\text{Equação 4.5})$$

2 - O segundo passo consiste em efetuar um balanço de energia, para os novos intervalos de temperaturas corrigidas [39]:

$$\Delta Q_i = [\sum MC_{pf} - \sum MC_{pq}] \times \Delta T'_i \quad (\text{Equação 4.6})$$

Na equação (4.6), $\Delta T'_i$ é a diferença de temperaturas corrigidas e ΔQ_i é o balanço de energia do intervalo. Se as correntes frias “predominarem” sobre as correntes quentes, então existe um déficit de calor no intervalo em causa e $Q_i > 0$, caso contrário existe um excesso de calor e $Q_i < 0$.

3 – O terceiro passo consiste na construção da cascata de calor como está representado na tabela 4.1 [39].



Tabela 4.1 – Cascata de calor para um exemplo de aplicação com $\Delta T_{min} = 20^{\circ}C$ [39].

1	2		3	4	5	6 7 8		
T' ($^{\circ}C$)			$\Delta T'_i$ ($^{\circ}C$)	ΔMCp ($kW/^{\circ}C$)	ΔQ_i (kW)	Cascata de Calor (kW)		
260	1					$Q_{UQ} = 0$	$Q_{UQ} = 1000$	
220			40	-18	-720	720	$Q_1 = -720$	1720
210		2	10	52	520	200	$Q_2 = 520$	1200
170			40	30	1200	-1000	$Q_3 = 1200$	0
150			20	-20	-400	-600	$Q_4 = -400$	400
60			90	-2	-180	-420	$Q_5 = -180$	580
50			10	-22	-220	-200	$Q_6 = -220$	800
MCp ($kW/^{\circ}C$)	18	22	20	50		?	$Q_{UF} = 800$	

Na tabela 4.1, a coluna 1 define os intervalos por ordem decrescente das temperaturas corrigidas. A coluna 2 ilustra esquematicamente as correntes de processo, suas temperaturas corrigidas iniciais e finais e o valor de MCp de cada uma delas. As colunas 3 e 4 representam dados para a aplicação da equação 4.6. Obtidos os valores de Q_i (coluna 5) e sabendo que, o excesso de calor no intervalo i pode suprimir/diminuir uma deficiência de calor no intervalo seguinte, $i+1$, procede-se à construção da cascata de calor [39].

Inicialmente considera-se que nenhuma quantidade de calor externa é fornecida ao processo, como exemplificado na coluna 6. Uma vez que não é possível transferir calor de um nível térmico superior para um inferior quando o primeiro tem um déficit de energia, os valores negativos nesta coluna devem ser eliminados. Através da coluna 6, assim que se atinge o menor valor acumulado de calor transferido, identifica-se o PE que neste caso seria $170^{\circ}C$, traduzindo-se em $160^{\circ}C$ para as correntes frias e em $180^{\circ}C$ para as correntes quentes, dado que o $\Delta T_{min} = 20^{\circ}C$ [39].

A cascata de calor definitiva encontra-se calculada na coluna 8 da tabela 4.1, onde a quantidade de utilidade quente a fornecer ao processo deve ser igual, em valor absoluto, ao valor mínimo da coluna 6.

A partir da cascata de calor pode-se construir a grande curva composta (GCC), como ilustrado na figura 4.5. A GCC também é representada em um diagrama de temperatura vs entalpia, no qual os pares coordenados são formados pelos valores de energia disponíveis em cada intervalo de temperatura.

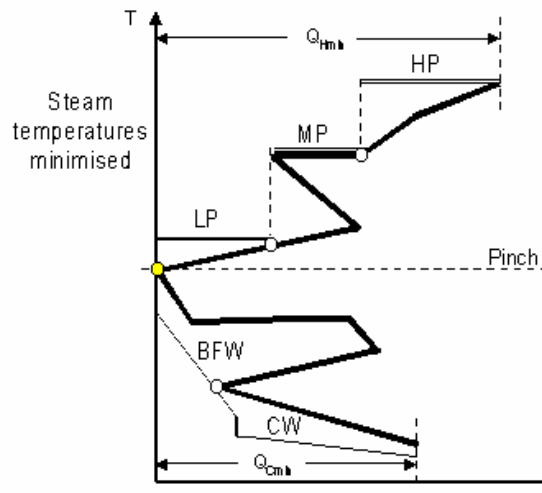


Figura 4.5 – Diagrama típico da Grande Curva Composta [39].

Da análise da GCC é possível determinar a temperatura mínima e máxima à qual podem ser introduzidas as utilidades quentes e frias, assim como o PE e as quantidades mínimas das utilidades necessárias ao processo [39].

4.3.3 Projeto da rede de trocadores de calor

Após a caracterização dos objetivos energéticos correspondentes, torna-se muito mais simples o projeto de uma rede energética capaz de satisfazer os requisitos do problema. Embora a metodologia sequencial clássica não forneça um algoritmo explícito para esta tarefa, podem ser usadas as seguintes regras de orientação no decurso desta tarefa:

- 1 Dividir o problema no PE, e projetar cada parte separadamente.
- 2 Em cada zona, iniciar o projeto a partir do PE.
- 3 Nas zonas de temperaturas adjacentes ao PE, obedecer às seguintes restrições, relativamente aos emparelhamentos efetuados:

Zona acima do PE: $MC_{pq} \leq MC_{pf}$ e

$$N_q \leq N_f$$

Zona abaixo do PE: $MC_{pf} \leq MC_{pq}$ e

$$N_f \leq N_q.$$

onde,

N_f = número de correntes frias.

N_q = número de correntes quentes.

Para além disso, deve-se tentar maximizar a carga energética de cada trocador atribuído. Nenhuma utilidade de resfriamento deve ser usada acima do *pinch*, assim como nenhuma utilidade de aquecimento deve ser usada abaixo desse ponto [39].



5 Simulação da produção de biodiesel via catálise homogênea alcalina (BCHA)

Este capítulo contém a simulação de um processo típico de produção de biodiesel via catálise homogênea alcalina de óleo vegetal, com o auxílio do simulador *Aspen Plus* versão 20.0 de 2006. Esta etapa permitiu a obtenção de dados importantes para a integração energética, um dos principais objetivos do trabalho. Os diagramas e tabelas apresentados neste capítulo têm como fonte o software referido.

O primeiro passo da simulação consistiu na introdução de todos os componentes químicos a serem utilizados no processo. Em seguida, definiu-se o modelo termodinâmico mais adequado, assim como as composições de entrada do processo e as especificações operacionais dos equipamentos utilizados (trocadores de calor, bombas, reatores, colunas de destilação, decantador e separador por extração).

As principais fontes de apoio a este capítulo, nomeadamente na construção do processo, na escolha do modelo termodinâmico, nas especificações dos equipamentos e nas composições e vazões de entrada do processo, foram os trabalhos realizados por Ellis et al.(2008) e Zhang et al.(2003).

5.1 Alimentação e componentes do processo BCHA

A alimentação do processo apresenta três componentes principais na reação de transesterificação: o óleo vegetal, o metanol e o hidróxido de potássio, como catalisador. A água e o ácido sulfúrico também são componentes alimentados ao processo, nas etapas da extração líquido-líquido e da reação de neutralização, respectivamente.

Alguns dos componentes necessários à simulação, por não estarem diretamente disponíveis no simulador, foram representados por componentes semelhantes, escolhidos a partir da base de dados disponível em consonância com os autores referenciados.

O óleo vegetal foi representado pela trioléína, que é um triglicerídeo simétrico derivado do glicerol e com três unidades de ácido oléico. O ácido oleico é o principal ácido graxo presente na maioria dos óleos vegetais como óleo de colza, óleo de canola, óleo de palma e óleo de amendoim. Já o biodiesel, conhecido por FAME, "*Fatty-Acid Methyl Ester*", foi representado pelo oleato de metila. É de salientar, que foi considerada uma alimentação semelhante a um óleo vegetal com teor de ácidos graxos inferior a 3 %, logo sem a necessidade de recorrer a uma etapa de pré-tratamento.

Em relação ao catalisador, foi escolhido o hidróxido de potássio (KOH), pois apesar de existir o risco de formação de sabão e conseqüentemente formação de emulsões (dificuldades de separação e perdas de rendimento), é tal como o hidróxido de sódio (NaOH) um catalisador



barato e muito utilizado na indústria. A quantidade de catalisador usado, de acordo com os dados da literatura, foi aproximadamente de 1 % da massa usada para a trioleína.

O álcool escolhido para este processo foi o metanol pois apresenta um menor custo e melhores características para uma reação mais rápida. Além disso, apresenta uma melhor dissolução do catalisador (menor tamanho e maior polaridade que o etanol). O metanol foi usado no estado puro, numa razão molar de 6:1 em relação à trioleína alimentada ao processo. Apesar da reação de transesterificação conhecida (equação 1.1) requerer uma razão molar de 3:1 metanol:óleo, na prática é usada uma razão maior para garantir uma maior conversão do óleo em biodiesel. Como existe um excesso de metanol que é recuperado após a reação, realizaram-se algumas simulações por etapas, até se alcançar a quantidade ótima a ser alimentada ao processo.

A tabela 5.1 apresenta as composições e vazões da alimentação usada no processo de acordo com os valores usados por Ellis et al (2008).

Tabela 5.1 – Componentes da alimentação usados no processo BCHA.

Componente	Estado / Tipo	Fórmula	Vazão (kg/h)
Metanol	Puro / Convencional	CH ₄ O	115,71
Hidróxido de potássio	Puro / Convencional	KOH	10,50
Trioleína (óleo vegetal)	Puro / Convencional	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	1050,00
Água	Puro / Convencional	H ₂ O	50,00
Ácido sulfúrico	Puro / Convencional	H ₂ SO ₄	9,17

Os componentes restante associados ao processo estão representados na tabela 5.2. Eles resultam das reações envolvidas durante as operações do processo.

Tabela 5.2 – Restantes componentes usados no processo BCHA.

Componente	Estado / Tipo	Fórmula
Oleato de metila (biodiesel)	Puro / Convencional	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
Glicerol	Puro / Convencional	C ₃ H ₈ O ₃
Sulfato de potássio	Puro / Convencional	K ₂ SO ₄

5.2 Modelos termodinâmicos do processo BCHA

Os modelos utilizados para calcular as propriedades físicas no *Aspen Plus* são agrupados em métodos de propriedades com o nome do modelo central. De acordo com dados da literatura, foi utilizada uma combinação de dois modelos termodinâmicos: NRTL (*Non-Random Two Liquid*) e UNI-QUAC (*Universal QUAsiChemical*) [41]. Devido à presença

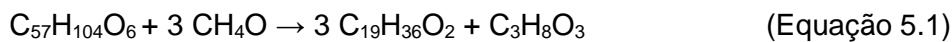


de componentes altamente polares, esta combinação permitiu uma previsão mais adequada dos coeficientes dos processos simulados.

5.3 Reações químicas do processo BCHA

As reações envolvidas no processo dizem respeito à transesterificação do óleo vegetal e à neutralização do catalisador. As reações de transesterificação podem ter conversões entre 80% a 99 %, dependendo do tipo e quantidade de catalisador, da qualidade da alimentação (tipo de óleo), dos parâmetros da reação, do tipo de reator, etc. Por essa razão e pelo fato de existir pouca informação sobre dados cinéticos das reações envolvidas neste processo, foram fixados determinados valores de conversão ou extensão para cada reação, a seguir informados. Na realidade, um modelo com parâmetros cinéticos seria mais rigoroso, mas exigiria um estudo com dados experimentais, que encontra-se fora do escopo do presente trabalho.

5.3.1 Reação de transesterificação



Extensão molar: 2 kmol/h de Oleato de Metila.

5.3.2 Reação de neutralização



Conversão estabelecida: 100 % de KOH.

5.4 Operações unitárias do processo BCHA

As operações típicas do processo foram as seguintes: a transesterificação do óleo vegetal, a recuperação e reciclagem do metanol em excesso, a extração líquido-líquido, a neutralização e remoção do catalisador, a purificação do biodiesel e a purificação do glicerol. A tabela 5.3 demonstra essas operações unitárias, o nome do bloco usado no simulador, a finalidade e algumas especificações.

**Tabela 5.3** – Operações unitárias usadas na simulação do processo BCHA.

Operação	Bloco Aspen Plus	Finalidade
Transesterificação	REquil	Reação da equação 5.1 na presença de KOH.
Recuperação do metanol	RadFrac	Recuperar o excesso de metanol e permitir a sua reutilização.
Lavagem com água	Extract	Separação do biodiesel do glicerol e dos restantes eletrólitos.
Purificação do biodiesel	RadFrac	Purificar o biodiesel.
Remoção do catalisador	RStoic	Reação da equação 5.2.
	Sep	Remoção dos sólidos da reação de neutralização.
Purificação do glicerol	RadFrac	Purificar o glicerol.

5.5 Capacidade do processo BCHA

O processo BCHA está configurado para a produção de cerca 8.200 toneladas por ano de biodiesel tendo em consideração que o processo estaria em funcionamento cerca de 8.000 horas durante o ano. Esta previsão é baseada no princípio que o processo opera 24 horas por dia durante cerca de 90% dos dias do ano.

5.6 Diagrama do processo BCHA

Na figura 5.1, encontra-se um PFD (*process flow diagram*) para melhor se compreender o layout e disposição dos equipamentos no processo BCHA simulado. A figura foi obtida através do software de simulação *Aspen Plus* usado neste trabalho.

5.7 Caracterização das correntes do processo BCHA

De acordo com o diagrama do processo BCHA ilustrado na figura 5.1, a tabela 5.4 representa as propriedades principais que permitem caracterizar as correntes mais importantes do processo global. É de salientar que no apêndice A1 se encontram as tabelas A1.b e A1.c que caracterizam todas as restantes correntes que estão representadas nesse mesmo processo.

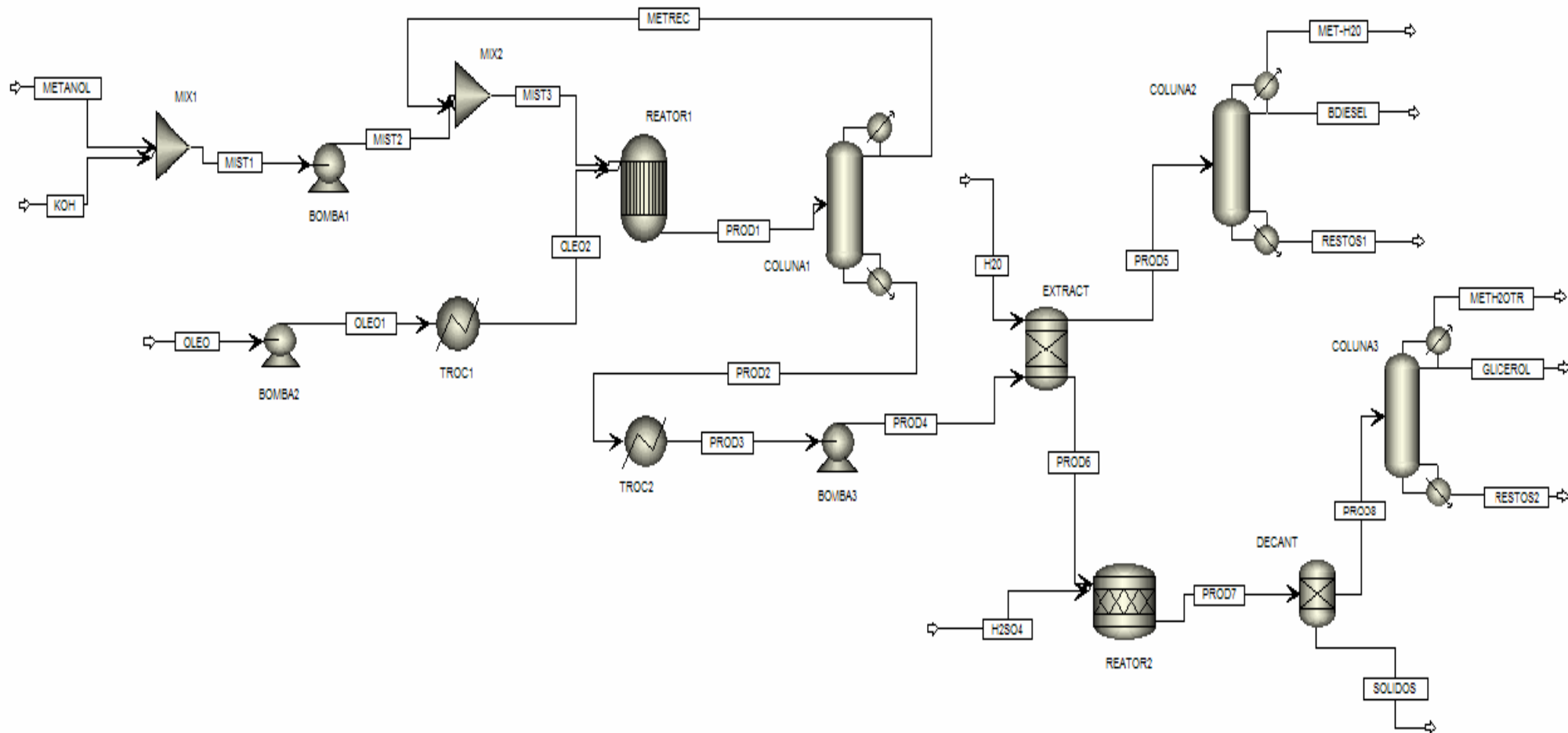


Figura 5.1 – Diagrama do processo BCHA base.



Tabela 5.4 – Caracterização das principais correntes do processo BCHA.

Propriedade	METANOL	KOH	OLEO	PROD1	PROD2	PROD5	BDIESEL	PROD8	GLICEROL	SOLIDOS
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	60,0	157,7	60,0	197,0	60,0	112,0	60,0
Pressão (bar)	1,013	1,013	1,013	4	0,3	1,1	0,1	1,1	0,4	1,1
Vazão molar (kmol/h)	3,611	0,187	1,186	12,060	4,984	4,115	3,474	3,645	1,553	0,093
Vazão mássico (kg/h)	115,71	10,50	1050,00	1288,51	1176,21	1064,71	1025,95	154,71	113,63	16,293
Fração mássica do componente										
Água	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	360 ppm	0,281	0,062	0,000
Metanol	1,000	0,000	0,000	0,089	0,002	804 ppm	12ppm	0,013	980 ppm	0,000
Trioleína (óleo vegetal)	0,000	0,000	1,000	0,008	0,009	0,009	9988 ppm	0,006	0,000	0,000
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,084	0,092	0,000	0,000	0,700	0,937	0,000
Oleato de metila (biodiesel)	0,000	0,000	0,000	0,811	0,888	0,981	0,999	68ppb	0,000	0,000
Hidróxido de potássio	0,000	1,000	0,000	0,008	0,009	0,000	0,000	57ppm	0,000	0,000
Sulfato de potássio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
Ácido sulfúrico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000



Da tabela 5.4 podemos verificar que o processo BCHA simulado, perante todas as condições pressupostas, permitiu obter o biodiesel com uma pureza de 99,9 % e o glicerol com 93,7 %, valores que são muito satisfatórios segundo os dados da literatura.

5.8 Caracterização das etapas do processo BCHA

A seguir, apresenta-se uma breve discussão sobre os parâmetros escolhidos e os resultados obtidos nas etapas mais importantes do processo, destacando-se que todos os parâmetros operacionais dos equipamentos usados se encontram na tabela A1.c do apêndice A1.

5.8.1 Reação de transesterificação do REATOR1

Para a reação de transesterificação, representada na equação 5.1, foi utilizado um reator de equilíbrio baseado na estequiometria da reação. As condições do reator foram 60 °C e 400 kPa com uma extensão molar da reação de 2 kmol/h (esta extensão molar permitiu uma maior conversão da trioleína). A conversão da trioleína foi de 99 % atingindo-se a maior taxa de conversão prevista neste tipo de reação. Convém dizer que o ideal seria introduzir parâmetros cinéticos da reação em causa, contudo, tal como já explicado, os dados só poderiam ser obtidos após estudo experimental.

A alimentação ao REATOR1 provém da corrente OLEO2 que contém a trioleína, que foi pressurizada a 400 kPa na BOMBA2 e aquecida a 60 °C no TROC1. O catalisador usado foi o hidróxido de potássio, alimentado na corrente KOH, com uma vazão de 10,50 kg/h chegando ao REATOR1 após mistura com o metanol. Uma vez que grande parte do metanol necessário à reação vem da reciclagem, foi necessário alimentar apenas 115,71 kg/h na corrente METANOL. Os exemplos de cálculo necessários para estimar a vazão necessária dos reagentes encontra-se no apêndice A2.

5.8.2 Recuperação do metanol na COLUNA1

Devido à quantidade em excesso de metanol na reação de transesterificação, a corrente PROD1 contém uma grande quantidade de metanol que não reagiu. Este metanol é recuperado por uma coluna de destilação multi-estágios e reciclado de volta para o reator. No processo de simulação BCHA, aproximadamente 98 % de metanol é recuperado (corrente METREC) usando 6 estágios teóricos na COLUNA1. As pressões no condensador e refeedor foram fixadas em 20,0 e 30,0 kPa, respectivamente, para manter a temperatura de funcionamento abaixo de 200 °C, evitando assim a decomposição do oleato de metila e do glicerol. As temperaturas obtidas no condensador e no refeedor foram 28,3 °C e 157,7 °C, respectivamente.



5.8.3 Extração líquido-líquido no EXTRACT

Na coluna de extração líquido-líquido, EXTRACT, o produto da corrente PROD4, que após sair no fundo da COLUNA1 é resfriado a 60 °C (TROC2) e pressurizado a 110 kPa (BOMBA3), é lavado com água a 110 kPa no sentido de retirar o glicerol e o KOH da corrente que contém biodiesel. Foram necessários 4 estágios na coluna de separação.

Os resultados da simulação mostram que o glicerol foi completamente separado do oleato de metila utilizando 50,0 kg/h de água. Uma pequena percentagem da trioleína que não reagiu sai junto com o glicerol nesta etapa.

5.8.4 Reação de neutralização do REATOR2

A corrente PROD6 proveniente da extração líquido-líquido contém, na sua maioria glicerol e água, juntamente com KOH. Este último necessita de ser neutralizado antes da purificação de glicerol evitando os problemas da emulsão já abordados. A quantidade estequiométrica de ácido sulfúrico (H_2SO_4) utilizada para neutralizar 10,50 kg/hr de KOH é de 9,17 kg/h (exemplo de cálculo no apêndice A2). A água e o sulfato de potássio (K_2SO_4) são os produtos formados da reação de neutralização da equação 5.2 que acontece no REATOR2.

As condições impostas no REATOR2 foram: temperatura de funcionamento a 60 °C, pressão a 110 kPa e conversão de 100 % de KOH.

5.8.5 Separação do precipitado no DECANT

O componente K_2SO_4 é removido por gravidade no decantador DECANT, considerando que é um sal precipitado da reação de neutralização.

5.8.6 Purificação do biodiesel na COLUNA2

A destilação da COLUNA2 foi implementada para a separação do biodiesel dos demais componentes presentes na corrente PROD5 (trioleína, água e metanol). A coluna é simulada com 6 estágios teóricos e uma taxa de refluxo de 0,09. É utilizado um condensador parcial para permitir uma melhor separação do biodiesel da água e do metanol na parte superior da coluna. As pressões no condensador e refeedor são 10,0 e 30,0 kPa, respectivamente. A temperatura obtida no condensador foi de 197,0 °C enquanto que o refeedor apresenta uma temperatura de 333,5 °C. Como resultado, cerca de 90 % da trioleína é separada da corrente PROD5. O resultado final desta destilação mostra uma corrente BDIESEL com 99,9 % massa de oleato de metila (biodiesel), o que satisfaz os critérios da norma europeia EN14214 ($\geq 96,5$ %), brasileira RANP 07/08 ($\geq 96,5$ %) e americana ASTM D6751 ($\geq 99,6$ %).



5.8.7 Purificação do glicerol na COLUNA3

O glicerol é purificado através de uma destilação na COLUNA3 para eliminar a água, metanol e pequenas quantidades de trioléina e oleato de metila presentes na corrente PROD8. São necessários 5 estágios teóricos e a razão de refluxo usada é igual 1,0. É utilizado um condensador parcial para permitir uma melhor separação do glicerol da água e do metanol na parte superior da coluna. As pressões no condensador e no refeedor foram fixadas em 40,0 e 50,0 kPa respectivamente. As temperaturas correspondentes foram 112,0 °C no condensador e 264,4 °C no refeedor. Como resultado, é obtido glicerol numa percentagem de 93,7 % na corrente GLICEROL.

5.9 Análise energética do processo BCHA base (antes da integração)

Ao longo do processo BCHA existem necessidades energéticas distintas. Em determinadas etapas é necessário fornecer energia calorífica ao processo, através de utilidades quentes, enquanto que noutras etapas é preciso remover energia através utilidades frias. Os principais equipamentos onde ocorrem essas necessidades são os trocadores de calor, reatores e as colunas de destilação. A tabela 5.5 apresenta a relação de valores energéticos associados a esses equipamentos. É de salientar que os valores negativos representam energia a ser removida do processo, enquanto que os valores positivos estão associados à energia fornecida ao processo.

Tabela 5.5 – Análise energética do processo BCHA base.

Equipamento	Energia (kW)
Aquecedor (TROC1)	- 4.259,5
Resfriador (TROC2)	14.274,0
Colunas de Destilação	
Recuperação do metanol (COLUNA1):	
Condensador	- 88,7
Refeedor	7.160,3
Purificação do biodiesel (COLUNA2):	
Condensador	- 426,3
Refeedor	9.120,0
Purificação do glicerol (COLUNA3):	
Condensador	- 97,3
Refeedor	865,3
Reatores	
Trasesterificação (REATOR1)	- 66.097,0
Neutralização (REATOR2)	- 62,2



6 Integração energética do processo BCHA

Este capítulo apresenta a integração energética do processo BCHA, no sentido de determinar as utilidades mínimas de aquecimento e resfriamento exigidas pelo mesmo. Salienta-se que a integração energética abordada, só tem em consideração as correntes dos trocadores de calor e das colunas de destilação, uma vez que o simulador *Aspen Plus* não fornece dados sobre a forma como a energia é obtida nos reatores, assim como as temperaturas de entrada e saída do fluido que resfria os reatores.

O procedimento aqui utilizado segue a metodologia *pinch*, apresentada no capítulo 4.

6.1 Caracterização energética das correntes do processo BCHA base

Para caracterizar melhor o processo, a tabela 6.1 apresenta as correntes que podem participar da integração energética: correntes que sofrem aquecimento (correntes frias) e as correntes que são resfriadas (correntes quentes).

Tabela 6.1 – Caracterização energética das correntes do processo BCHA base.

Correntes			T _{in}	T _{in} '	T _{out}	T _{out} '	ΔH (kW)	Mcp _{médio} (kW/°C)
Tipo	Equipamento	Nº	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)		
Frias	TROC1	1	25,0	30,0	60,0	65,0	4.259,5	121,7
	COLUNA1 (Refervedor)	2	100,6	105,6	157,7	162,7	7.160,3	125,4
	COLUNA2 (Refervedor)	3	294,4	299,4	333,5	338,5	9.120,0	233,3
	COLUNA3 (Refervedor)	4	230,6	235,6	264,4	269,4	865,3	25,6
Totalidade de utilidades quentes							21.405,1	
Quentes	TROC2	5	157,7	152,7	60,0	55,0	14.274,0	146,1
	COLUNA1 (Condensador)	6	58,9	53,9	28,3	23,3	88,7	2,9
	COLUNA2 (Condensador)	7	263,6	258,6	197,0	192,0	426,3	6,4
	COLUNA3 (Condensador)	8	233,7	228,7	112,0	107,0	97,3	0,8
Totalidade de utilidades frias							14.886,3	

Dados: T_{in} = Temperatura de entrada; T_{in}' = Temperatura de entrada corrigida; ΔT_{min} = 10,0 °C
T_{out} = Temperatura de saída; T_{out}' = Temperatura de saída corrigida; ΔH = Variação de entalpia.



Na tabela 6.1, T_{in} e T_{out} resultam das leituras efetuadas dos resultados da simulação, enquanto que T_{in}' e T_{out}' são as temperaturas corrigidas e calculadas em função do ΔT_{min} considerado (10,0 °C). O M_{cp} calculado na última coluna da tabela 6.1 é um M_{cp} médio e os exemplos de cálculo encontram-se no apêndice A3.

Da tabela 6.1 verifica-se que o processo BCHA tem uma necessidade de utilidades quentes superior à de utilidades frias em mais de 30 %. Essa necessidade é, na maior parte, atribuída aos refeedores das duas primeiras colunas de destilação e ao TROC1. Por outro lado, as utilidades frias estão centradas principalmente no trocador TROC2 que ocupa cerca de 96 % das necessidades frias totais. A figura 6.1 apresenta a distribuição das necessidades por equipamento de troca térmica, o que permite visualizar melhor a comparação mencionada.

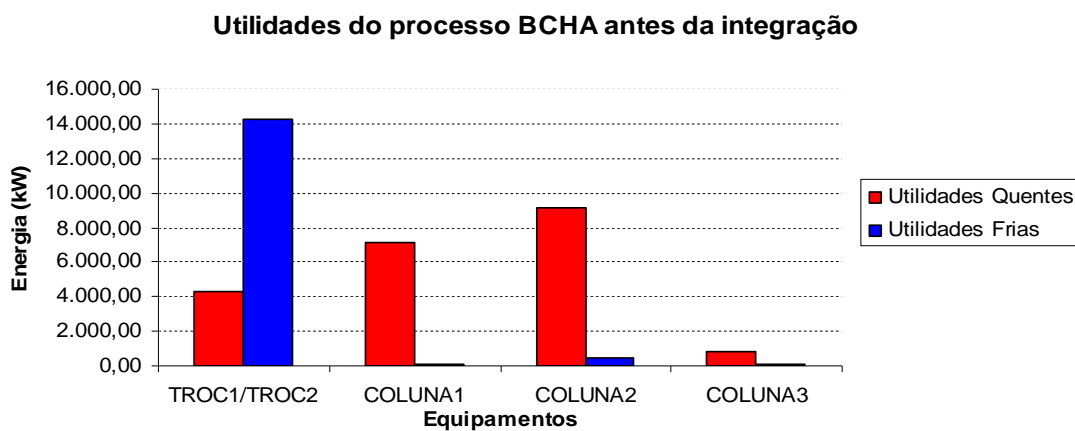


Figura 6.1 – Utilidades do processo BCHA distribuídas por equipamento.

Da figura 6.1, facilmente se percebe que as necessidades quentes predominam em quase todo o processo, com a exceção no TROC2. A figura 6.2 representa um diagrama do processo BCHA onde se pode identificar de forma colorida, as correntes quentes (em vermelho) e as correntes frias (em azul), assim como a quantidade energética necessária em cada troca térmica, expressa em kW. Essa identificação permitirá perceber quais as correntes que podem trocar calor após a integração energética do processo.

6.2 Esquematização das correntes do processo BCHA

A figura 6.3 define os intervalos decrescentes de temperatura corrigida e ilustra esquematicamente as correntes do processo. Nessa mesma figura estão representados os intervalos de calor (ΔQ_i) correspondentes aos intervalos de temperatura assinalados. Quando o ΔQ_i é positivo significa que o M_{cp} das correntes frias é superior ao M_{cp} das correntes quentes. Por outro lado, se o ΔQ_i é negativo, então é porque o M_{cp} das correntes quentes é superior ao M_{cp} das correntes frias.

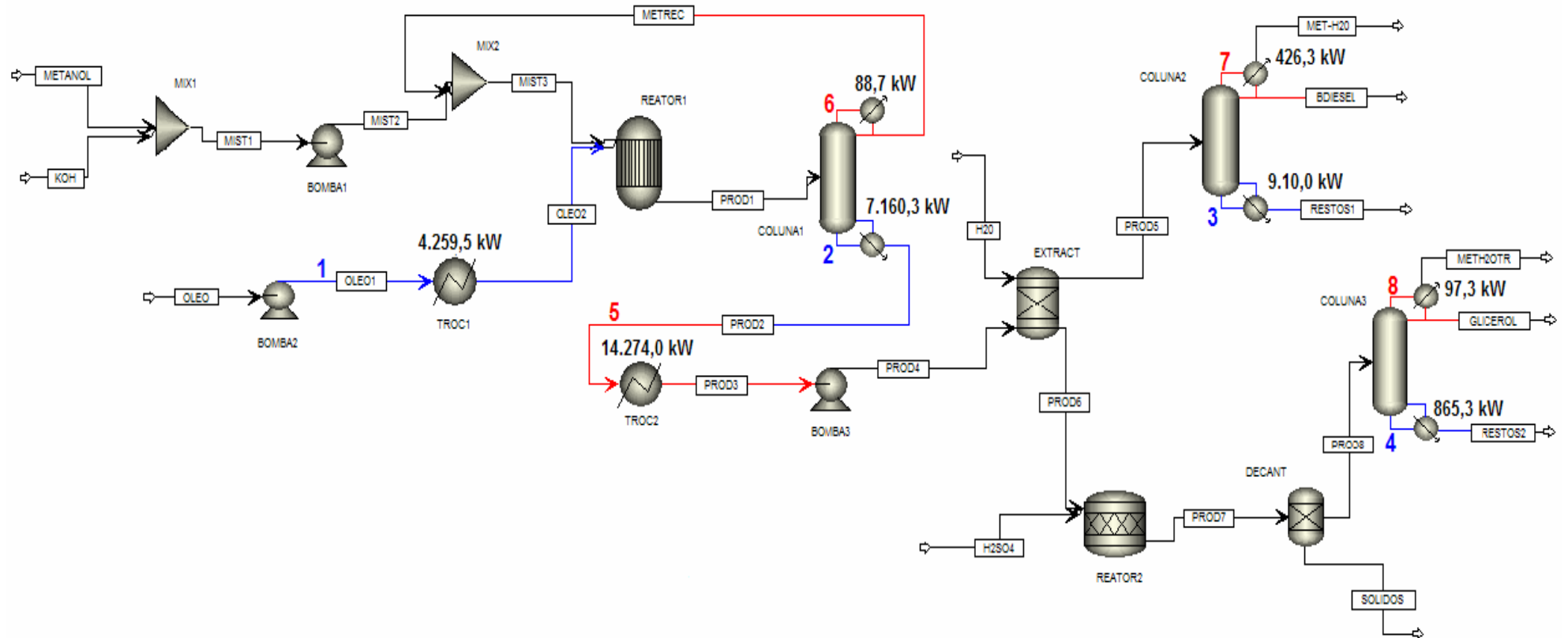


Figura 6.2 – Diagrama do processo BCHA base caracterizado energeticamente.



O apêndice A4 apresenta os exemplos de cálculo que permitem obter os valores de ΔQ_i , de acordo com a equação 4.6 (valores importantes na construção da cascata de calor da figura 6.4).

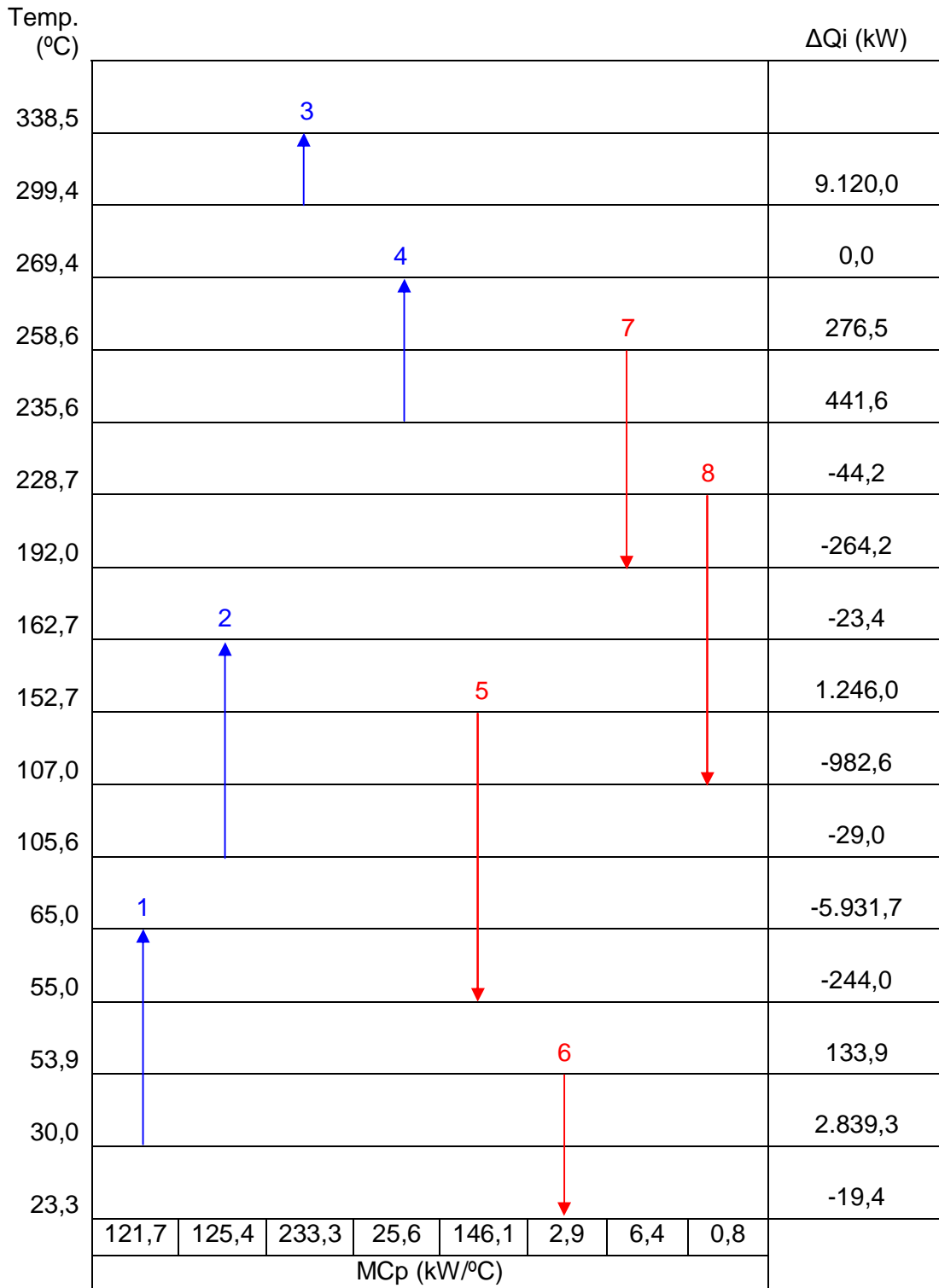


Figura 6.3 – Esquema das correntes do processo BCHA.



6.3 Cascata de calor do processo BCHA

Tendo como base os valores da figura 6.3, é apresentada, na figura 6.4, a cascata de calor do processo BCHA integrado energeticamente. Exemplos de cálculo encontram-se no apêndice A5.

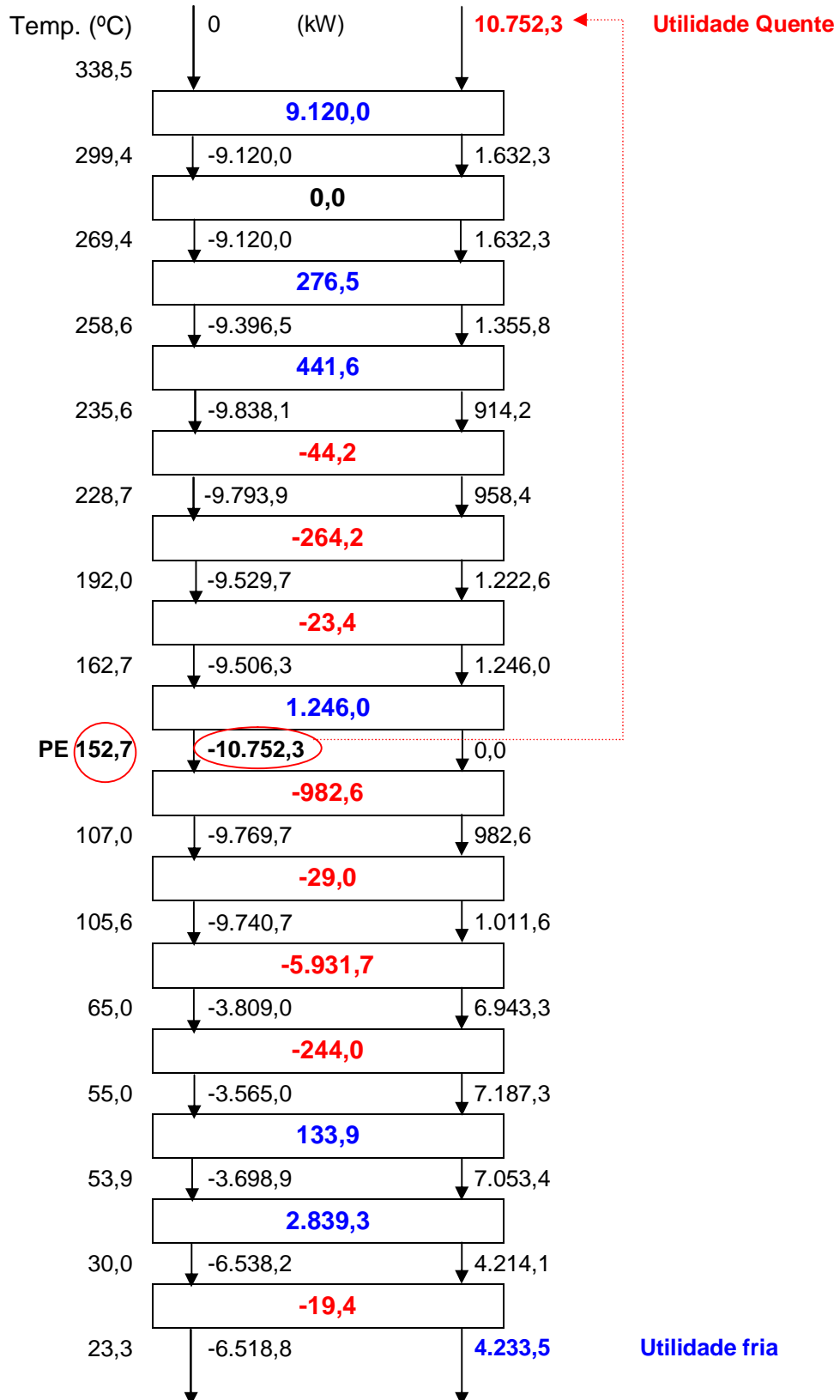


Figura 6.4 – Cascata de calor do processo BCHA.



Através da cascata de calor da figura 6.4, identifica-se o ponto de estrangulamento, que corresponde à temperatura corrigida para a qual não existe transferência de calor entre níveis térmicos do processo BCHA. Neste caso, o PE corresponde a uma temperatura corrigida de 152,7 °C, que corresponde ao menor valor acumulado de calor transferido (-10.752,3 kW), traduzindo-se em 147,7 °C para as correntes frias e em 157,7 °C para os correntes quentes, dado o ΔT_{min} especificado de 10,0 °C.

O fornecimento de 10.752,3 kW (no topo da cascata de calor), através da introdução de uma utilidade quente, corresponde ao valor mínimo necessário ao funcionamento do processo e um excesso de calor de 4.233,5 kW no último nível térmico, deve ser removido por uma utilidade fria. A partir deste momento, são conhecidas as utilidades mínimas do processo BCHA, que são 10.752,3 kW em vapor de aquecimento e 4.233,5 kW de água de resfriamento.

6.4 Grande Curva Composta do processo BCHA

Através da cascata de calor é construída a GCC que se encontra na figura 6.5.

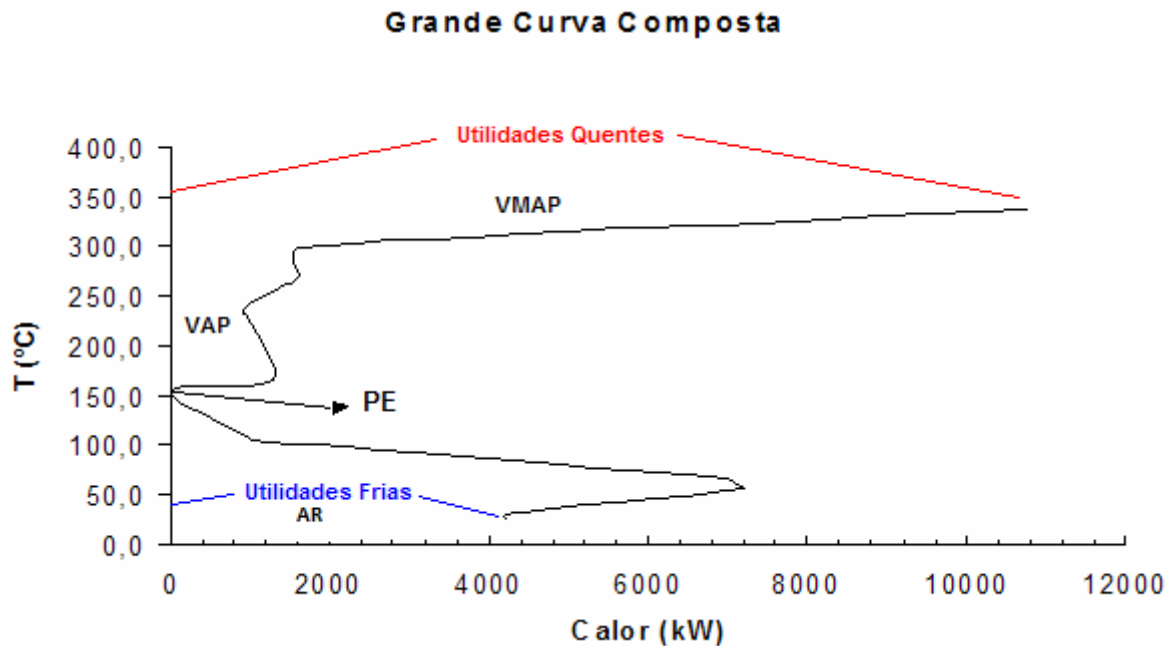


Figura 6.5 – GCC do processo BCHA integrado.

Assim como na cascata de calor, também a GCC permite conhecer quantitativamente as necessidades de utilidades exteriores de aquecimento e resfriamento do processo BCHA. O PE surge neste diagrama como o ponto de interseção com o eixo da temperatura.

A zona acima do PE apresenta diferentes declives: o declive positivo indica que nesse intervalo térmico existe uma deficiência de calor no processo, enquanto o declive negativo representa um excesso de entalpia que pode ser cedida a níveis térmicos inferiores. É também

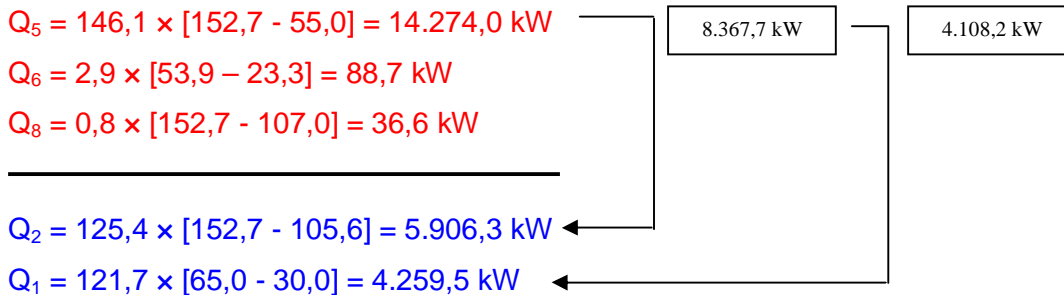


na zona acima do PE que se faz a distinção entre duas necessidades de aquecimento distintas, vapor de muita alta pressão (VMAP) e vapor de alta pressão (VAP). Necessidades de vapor saturado com temperaturas acima dos 250 °C corresponde a VMAP, sendo que o processo BCHA exige inevitavelmente a presença deste vapor conjugado com o VAP, quando as exigências são menores. A zona abaixo do PE aparece também com segmentos de diferentes declives: o declive negativo indica que o processo necessita de ser resfriado recorrendo a utilidades frias (água de resfriamento AR) e o declive positivo representa uma deficiência de calor que deve ser compensada.

6.5 Projeto da rede de trocadores de calor (RTC) do processo BCHA integrado

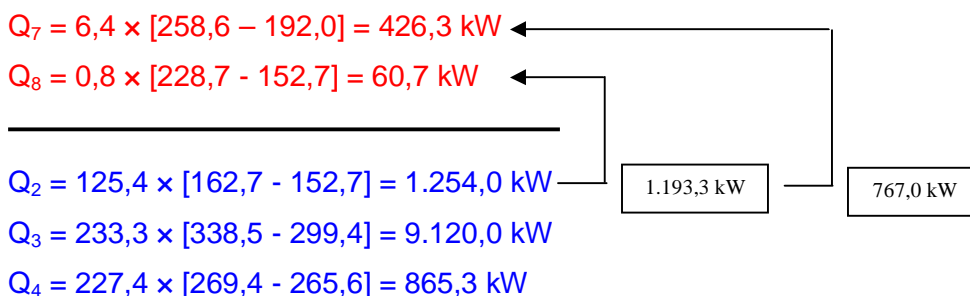
Seguindo as regras apresentadas no capítulo 4, a RTC entre correntes abaixo do PE, pode ser feita diretamente entre a corrente 5 e as correntes 1 e 2. A hipótese de troca de calor com as correntes 6 e 8 não é muito aconselhável, visto que os seus MCp's médios são muito inferiores às correntes 1 e 2, o que levaria à divisão de correntes e tornaria a rede mais complexa.

Abaixo do PE



Acima do PE a hipótese mais lógica é a possibilidade da troca de calor entre a corrente 2 com as correntes 8 e 7. Nenhuma outra hipótese pode ser admitida visto que as correntes frias 3 e 4, encontram-se em patamares de temperatura mais elevados que as correntes quentes 7 e 8, sendo impossível o seu aquecimento por troca de calor com as mesmas.

Acima do PE





A figura 6.6 apresenta o diagrama RTC para o processo BCHA integrado. Os exemplos de cálculo podem ser visualizados no apêndice A6.

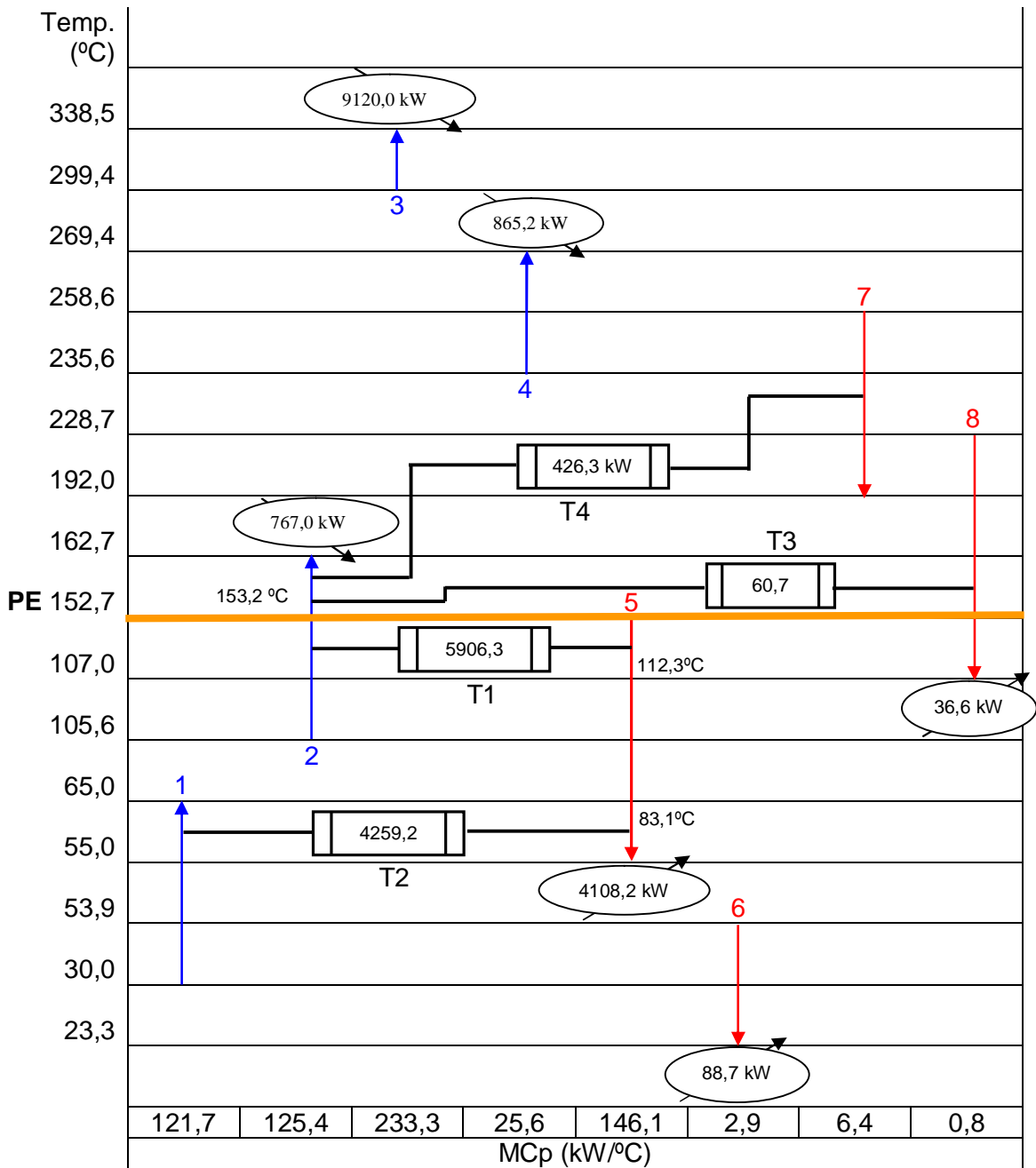


Figura 6.6 – RTC do processo BCHA integrado.

6.6 Diagrama do processo BCHA após integração energética

Após caracterizar as alternativas para a RTC do processo BCHA integrado, torna-se útil verificar, em comparação com o diagrama original da figura 5.1, como ficaria o diagrama final após integração. Assim sendo, a figura 6.7 apresenta o diagrama do processo com a RTC considerada para o processo integrado.

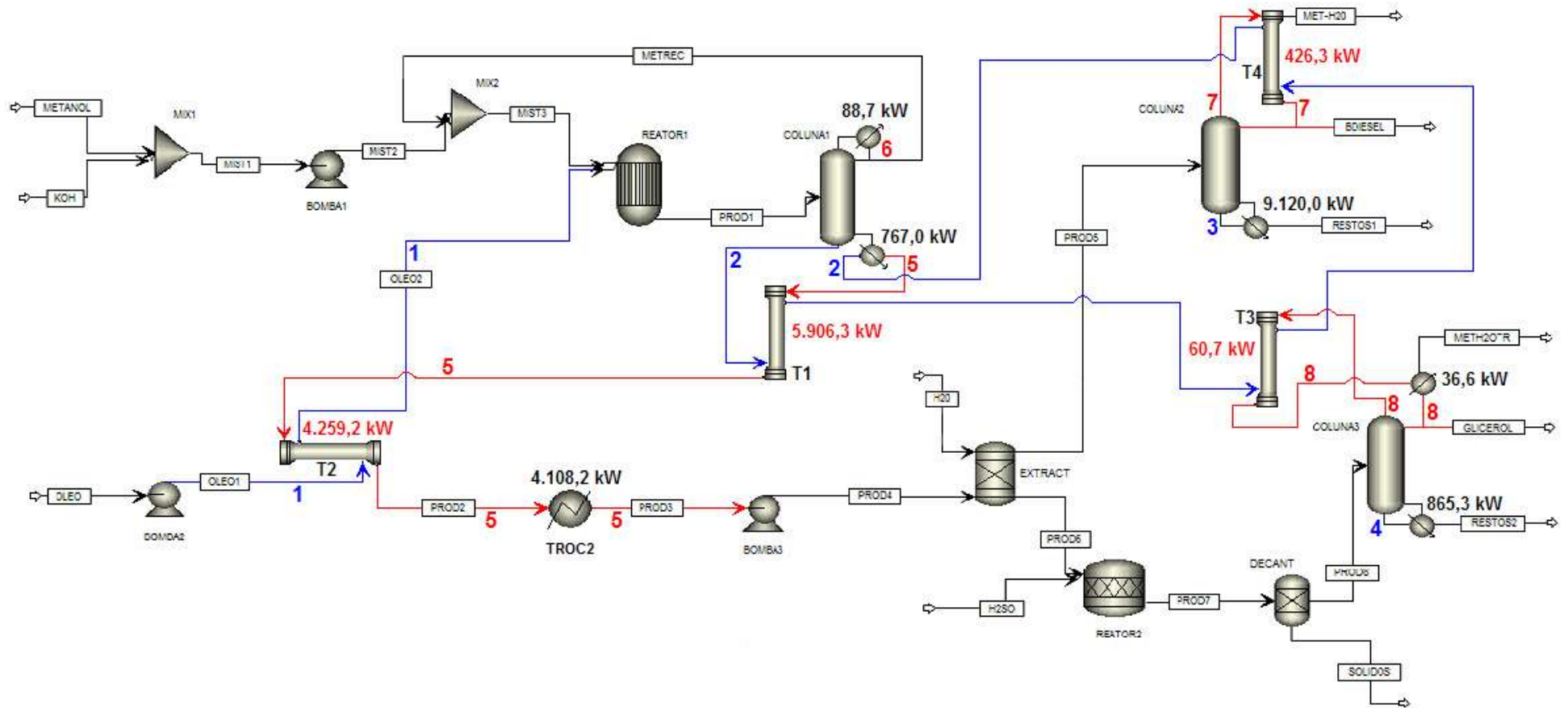


Figura 6.7 – Diagrama do processo BCHA após integração energética.



O processo BCHA representado na figura 6.7 resulta de uma construção feita no *Aspen Plus* sem simulação do processo integração. Neste trabalho não foram avaliadas as questões técnicas de operacionalidade de uma RTC deste gênero e assumiu-se que a troca térmica só acontece nos trocadores de calor, sem existir perda de calor durante o transporte dos fluidos de um local para outro.

6.7 Diferenças entre os processos BCHA base e BCHA integrado

A figura 6.8 apresenta as principais diferenças estruturais entre os diagramas dos processos BCHA base e BCHA integrado. Nessa mesma figura 6.8 estão destacados 4 pontos que caracterizam as principais mudanças na passagem do processo base para o processo integrado.

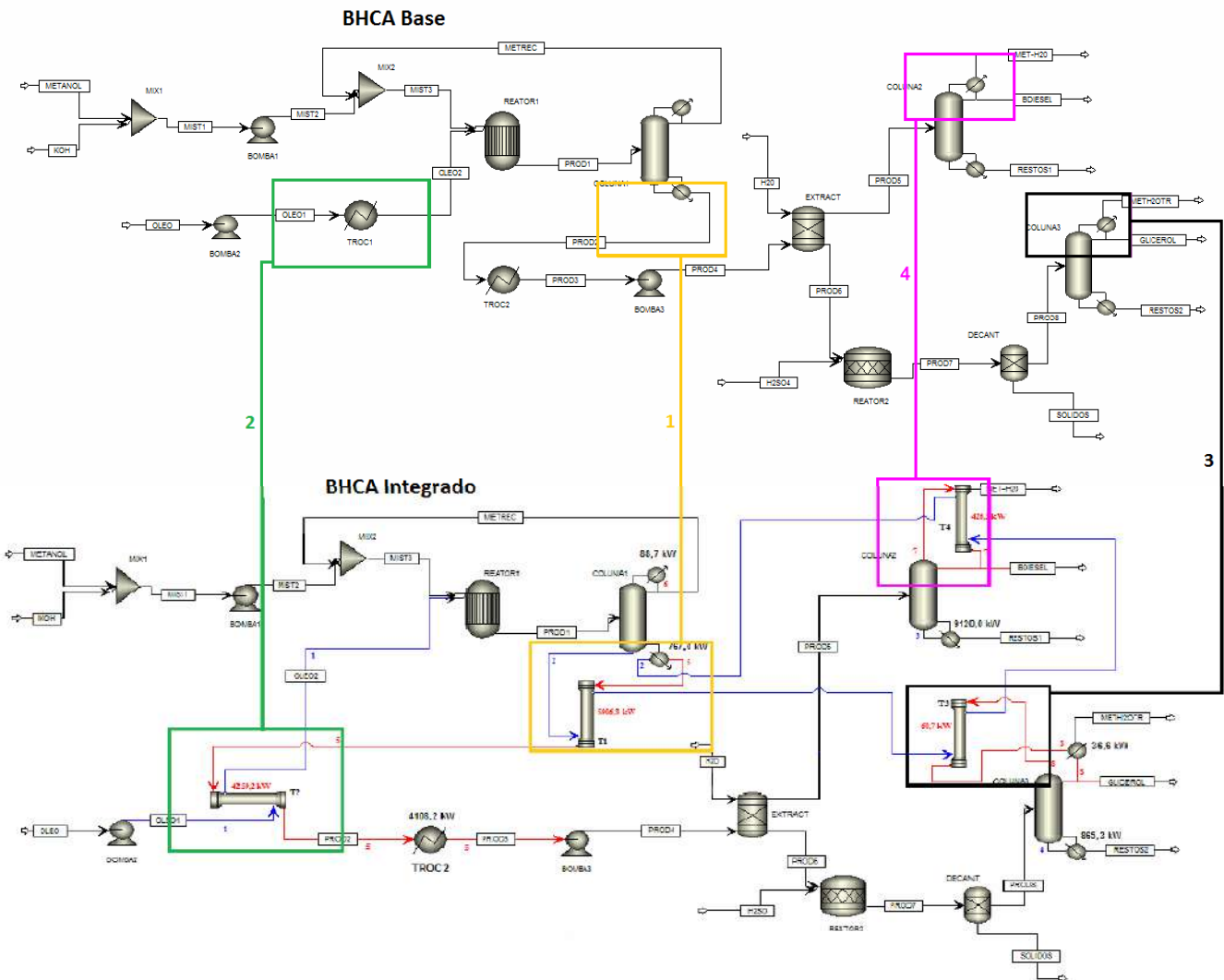


Figura 6.8 – Diferenças nos diagramas de processo BCHA base e BCHA integrado.



Assim sendo, da figura 6.8 destacam-se os seguintes pontos de comparação:

1 – No caso integrado, é introduzido um trocador de calor T1 que faz o aproveitamento da corrente quente que abandona o refeedor da COLUNA1 para aquecer a corrente fria da mesma coluna, imediatamente antes desta chegar ao refeedor (diminuindo a energia consumida no refeedor que se verificava no caso base). O trocador T1 é um equipamento novo adicionado no caso integrado.

2 – O TROC1 do processo base, que utilizava vapor de aquecimento para aquecer a corrente de óleos vegetais, passa a designar-se T2 no caso integrado. Esse trocador T2 aproveita a corrente quente que sai do refeedor da COLUNA1 e que é utilizada em T1, para fazer a mesma função do vapor de aquecimento do TROC1. Os trocadores de calor TROC1 e T2 podem na realidade ser o mesmo, substituindo-se apenas o fluido de aquecimento.

3 – No processo BCHA integrado, a corrente fria que abandona o trocador T1 é utilizada no resfriamento da corrente quente que está no topo da COLUNA3 antes desta passar pelo condensador. Esse resfriamento acontece pela introdução de um trocador de calor T3, que permite diminuir os consumos de água de resfriamento no condensador em comparação com o caso base. De salientar, que o trocador de calor T3 é também, tal como acontece com T1, um equipamento novo.

4 – A última mudança estrutural acontece pelo aproveitamento, no caso integrado, da corrente fria que sai do trocador T3 e que já tinha passado pela COLUNA1 e T1, para fazer o resfriamento da corrente quente do topo da COLUNA2. A troca de calor acontece em T4 que permite poupar toda água de resfriamento que era gasta do condensador do processo BCHA base. O condensador desenhado no caso base e o trocador T4 do caso integrado, podem ser o mesmo equipamento, verificando-se apenas uma mudança dos fluidos de troca térmica, tal como no ponto 2.



7 Avaliação econômica

Concluída a etapa da integração energética, que permitiu otimizar a recuperação de calor e minimizar a necessidade de utilidades do processo BCHA, segue-se a avaliação econômica, fase importantíssima em qualquer estudo de engenharia. A nova RTC, apresentada no diagrama da figura 6.7, só terá interesse se for economicamente favorável, ou seja, se apresentar uma melhor relação entre o custo operacional (Cop) e o custo de investimento (Ci) em relação ao cenário base inicial.

Neste capítulo é realizada uma avaliação econômica do processo BCHA antes e após a integração energética. As alterações que ocorrem do processo BCHA base para o processo BCHA integrado, apenas estão relacionadas com o consumo de utilidades e a necessidade de equipamentos na troca de calor, pois em todo o restante do processo as condições são mantidas e permanecem inalteradas. Assim, são considerados nesta avaliação os custos envolvidos nas utilidades e nos trocadores de calor. Como os demais equipamentos e correntes não sofrem alteração, foram todos desprezados. Os exemplos de cálculo necessários à execução deste capítulo encontram-se no apêndice A7 e restantes sub-apêndices.

7.1 Informações complementares e dados econômicos

Para a avaliação econômica são necessários parâmetros e dados adicionais para estimar o custo total anual (Cop + Ci). As tabelas 7.1 e 7.2 apresentam informações relacionadas com as utilidades e equipamentos de troca térmica do processo. Foi considerado o tempo de funcionamento anual de 8.000 horas, como referido anteriormente.

Tabela 7.1 – Informações complementares para as utilidades [42, 43].

Utilidades	Temperatura de Entrada (°C)	Temperatura de Saída (°C)	Propriedades	Custo Unitário
Vapor de Muita Alta Pressão VMAP (saturado)	350,0	350,0	$P_{\text{sat}} = 165,35 \text{ bar}$ $\lambda = 895,9 \text{ kJ/kg}$	\$0,021/kg
Vapor de Alta Pressão VAP (saturado)	250,0	250,0	$P_{\text{sat}} = 39,77 \text{ bar}$ $\lambda = 1.714,7 \text{ kJ/kg}$	\$0,019/kg
Água de Resfriamento (AR)	25,0	50,0	$C_p = 4,178 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$	\$0,12/m ³

Dados: Psat = pressão de saturação; λ = calor latente de vaporização; Cp = calor específico.



Em consonância com os valores da literatura, o processo BCHA necessita, em fases distintas das operações, de dois tipos de vapor. Em determinados pontos são necessárias temperaturas na ordem de 350,0 °C, que corresponde a vapor saturado de muita alta pressão. No restante do processo de aquecimento, as necessidades envolvem vapor saturado de alta pressão a 250,0 °C. A refrigeração do processo é feita com água de resfriamento que entra e sai a 25,0 e 50,0 °C respectivamente.

Os coeficientes globais de transferência de calor, consultados de acordo com os fluidos envolvidos na troca de calor (solventes orgânicos), encontram-se na tabela 7.2 e são importantes no cálculo das áreas necessárias para a troca térmica em cada trocador de calor.

Tabela 7.2 – Informações complementares para os equipamentos [44].

Equipamentos	U (kW/m ² °C)
Aquecedor	0,50
Resfriador	0,35

Dados: U = coeficiente global de transferência de calor.

7.2 Processo BCHA base

Na tabela 7.3 encontra-se os valores do Cop do processo BCHA base, salientando-se que todos os valores apresentados resultam de cálculos que podem ser compreendidos pela consulta do sub-apêndice A7.1. É de salientar que o Cop é calculado em função do custo unitário de cada utilidade que se encontra na tabela 7.1, dependendo também da vazão necessária de cada utilidade.

Tabela 7.3 – Custo operacional do processo BCHA base.

Utilidades	Energia (kW)	Vazão (kg/s)	Vazão (kg/ano)	Custo Operacional (\$/ano)
Vapor de Muita Alta Pressão VMAP (saturado)	9.985,3	11,15	321.408.000	6.749.568,00
Vapor de Alta Pressão VAP (saturado)	11.419,8	6,66	191.808.000	3.644.352,00
Água de Resfriamento (AR)	14.886,3	142,52 (0,14 m ³ /s)	4.104.576.000 (4.032.000 m ³ /ano)	483.840,00
Custo Operacional Total:				10.877.760,00



O valor da energia necessária à utilidade VMAP (9.985,3 kW), corresponde à energia de aquecimento das correntes 3 e 4 (temperaturas superiores a 250,0 °C), enquanto que a energia da utilidade VAP (11.419,8 kW) diz respeito à energia envolvida no aquecimento das correntes 1 e 2 (temperaturas inferiores a 250,0 °C).

Na tabela 7.3 verifica-se que a maior necessidade de calor do processo base, já identificada no sub-capítulo 6.1, também é refletida no Cop anual. Deste Cop, mais de 60 % é devido à necessidade de VMAP, mais de 30 % ao VAP e menos de 5 % à água de refrigeração.

O Ci é outro parâmetro avaliado na parte econômica. Este custo está relacionado diretamente com a área necessária dos equipamentos (trocadores de calor) para suprir as necessidades energéticas do processo. A tabela 7.4 apresenta os valores do Ci para o caso BCHA base, salientando-se que o custo de cada trocador é em função do preço médio de mercado consultado em catálogos de empresas que comercializam este tipo de equipamentos (sub-apêndice A7.2). Foi considerado que todos os equipamentos seriam do tipo trocador simples de casco e tubo em contracorrente.

Tabela 7.4 – Custo de investimento do processo BCHA base.

Equipamentos	ΔT_{In}	Energia (kW)	Área (m²)	Custo Investido (\$)
TROC1	207,0	4.259,5	41,2	23.965,86
COLUNA1 (Refrervedor)	118,6	7.160,3	120,8	40.182,57
COLUNA2 (Refrervedor)	32,2	9.120,0	566,7	84.390,35
COLUNA3 (Refrervedor)	101,6	865,3	17,0	15.695,61
TROC2	64,7	14.274,0	630,5	88.826,05
COLUNA1 (Condensador)	5,6	88,7	44,9	24.989,21
COLUNA2 (Condensador)	192,0	426,3	6,3	9.766,79
COLUNA3 (Condensador)	129,4	97,3	2,1	5.809,26
Custo de Investimento Total:				293.625,69

O Ci é proporcional à área de troca térmica, que por seu lado depende da energia e do ΔT_{In} envolvidos em cada equipamento. Através da tabela 7.4 verifica-se que os maiores investimentos coincidem, na maioria dos casos, com os locais onde a área é maior, como os casos do refrervedor da COLUNA2 e do trocador de calor TROC2 (os dois juntos representam



mais de metade do investimento). Os exemplos de cálculo da tabela 7.4 estão presentes no sub-apêndice A.7.2.

7.3 Processo BCHA integrado

As necessidades energéticas do processo integrado podem ser visualizadas na GCC da figura 6.4 e mais precisamente na cascata de calor da figura 6.3. A observação conjugada dessas duas figuras permite obter os valores que constam na tabela 7.5, sobretudo as necessidades de VMAP e VAP do processo integrado. Dessa forma, é possível calcular o Cop e relacionar com o caso base. Os exemplos de cálculo envolvidos no processo integrado são idênticos ao do processo base que se encontram nos sub-apêndices A7.1 e A7.2.

Tabela 7.5 – Custo operacional do processo BCHA integrado.

Utilidades	Energia (kW)	Vazão (kg/s)	Vazão (kg/ano)	Custo Operacional (\$/ano)
Vapor de Muita Alta Pressão VMAP (saturado)	9.838,1	10,98	316.224.000	6.640.704,00
Vapor de Alta Pressão VAP (saturado)	9.14,2	0,53	15.264.000	290.016,00
Água de Refrigeração (AR)	4.233,5	40,53 (0,04 m ³ /s)	1.167.264.000 (1.152.000 m ³ /ano)	138.240,00
Custo Operacional Total:				7.068.960,00

Pela observação da tabela 7.5, percebe-se que o Cop anual do processo integrado é reduzido em relação à situação base. Essa redução é superior a 35 % e poderia ser maior, caso os processos apenas utilizassem VMAP como utilidade quente. Da cascata de calor verifica-se que existiu uma redução das necessidades quentes em 50% em relação ao caso base, que não é refletida na parte econômica precisamente por se utilizar uma conjugação de dois vapores de aquecimento, VAP e VMAP.

O Cop do VMAP no caso integrado é quase idêntico à situação base, logo as principais reduções acontecem no consumo de VAP e AR.

Quanto ao investimento do caso integrado, percebe-se pela observação do diagrama da figura 6.6, que existem mais trocadores de calor em relação ao caso base. No processo BCHA base existem 8 trocadores de calor e no caso integrado a quantidade de trocadores passou para 10 (mais dois que na situação anterior). Para a avaliação do Ci no caso integrado vão ser consideradas duas hipóteses:



Hipótese 1: Considera que o processo integrado não aproveita qualquer trocador do processo base. Assim o investimento acontece de acordo com a área necessária em cada troca térmica (tabela 7.6). Nesta situação, considera-se que do processo inicial base, não é aproveitado qualquer trocador de calor. Basicamente esta hipótese seria compatível com um estudo no projeto do processo para construção posterior de uma planta.

Hipótese 2: Ao contrário da situação anterior, esta hipótese considera o aproveitamento dos trocadores de calor do processo BCHA base (tabela 7.7). Esta hipótese é compatível com um estudo de *retrofit* de uma planta em operação, onde avalia-se a oportunidade de introdução de modificações para aumentar o lucro. A análise das áreas para a troca térmica, nas duas opções, sem e com integração, determinou que os equipamentos T1, T2, T3 e T4 são necessariamente comprados, enquanto que os trocadores restantes podem ser aproveitados do processo base (possuem área igual ou superior à necessária).

Tabela 7.6 – Custo de investimento do processo BCHA integrado na hipótese 1.

Equipamentos	ΔT_{In}	Energia (kW)	Área (m ²)	Custo Investido (\$)
T1	13,1	5.906,3	1,063,7	114.170,26
T2	60,2	4.259,2	166,6	46.890,55
T3	35,2	60,7	4,1	7.883,96
T4	76,1	426,3	13,2	13.877,86
TROC2	36,5	4.108,2	321,3	64.271,54
COLUNA1 (Refervedor)	95,3	767,0	16,1	15.271,19
COLUNA2 (Refervedor)	32,2	9.120,0	566,7	84.390,35
COLUNA3 (Refervedor)	101,6	865,3	17,0	15.695,61
COLUNA1 (Condensador)	5,6	88,7	44,9	24.989,21
COLUNA3 (Condensador)	97,0	36,6	1,1	4.172,40
Custo de Investimento Total:				391.612,92

**Tabela 7.7** – Custo de investimento do processo BCHA integrado na hipótese 2.

Equipamentos	ΔT_{In}	Energia (kW)	Área (m ²)	Custo Investido (\$)
T1	13,1	5.906,3	1,063,7	114.170,26
T2	60,2	4.259,2	166,6	46.890,55
T3	35,2	60,7	4,1	7.883,96
T4	76,1	426,3	13,2	13.877,86
Custo de Investimento Total:				182.822,63

Nota: na Hipótese 2 não se considera o investimento dos equipamentos aproveitados do caso base e que representam cerca de \$259.893,04 (valor que seria adicionado ao investimento total da tabela 7.7).

Como seria de esperar, o aproveitamento de alguns trocadores de calor do processo base é refletido no Ci total, o que permite na hipótese 2 um gasto de cerca de 50% do investimento realizado pela hipótese 1. No caso da hipótese 1, o Ci ultrapassa os valores do processo base, sobretudo porque se considera um investimento em todos os trocadores de calor, que no caso integrado são em maior número.

Nas duas hipóteses de integração, os trocadores de calor T1, T2, T3 e T4 são equipamentos que resultaram após a integração energética. Os fluidos de aquecimento e/ou resfriamento envolvidos nesses trocadores são correntes do próprio processo, logo as temperaturas de entrada e saída das correntes em cada trocador foram determinadas (apêndice A6 tabela A6.a). Esses valores de temperatura são importantes para a determinação dos respectivos ΔT_{In} , conseqüentemente da área de troca térmica e Ci por trocador.

7.4 Custo total anualizado

O custo total anualizado (CTA) tem em consideração o custo anualizado de investimento (CAI), tabela 7.8 e o Cop em cada caso. Para o cálculo do CAI são feitas algumas considerações:

- O valor residual líquido dos equipamentos investidos é 10 % do custo total investido;
- Período de 8 anos de vida útil dos equipamentos e taxa mínima de atratividade nula.

Os exemplos de cálculo deste sub-capítulo encontram-se no sub-apêndice A7.3.

Tabela 7.8 – CAI em BCHA base e BCHA integrado.

Processo	Custo Investido (\$)	Valor residual líquido (\$)	Período de vida (anos)	CAI (\$/ano)
BCHA base	293.625,69	29.362,57		33.032,89
BCHA integrado H1	391.612,92	39.161,29	8	44.056,45
BCHA integrado H2	182.822,63	18.282,26		20.567,55



O CTA é apresentado na tabela 7.9, tendo em consideração os valores do CAI apresentados na tabela 7.8 e a aplicação da equação 7.1.

$$\text{CTA} = \text{Cop} + \text{CAI} \quad (\text{Equação 7.1})$$

Tabela 7.9 – CTA em BCHA base e BCHA integrado.

Processo	CAI (\$/ano)	Custo Operacional (\$/ano)	CTA (\$/ano)
BCHA base 1	33.032,89	10.877.760,00	10.910.792,89
BCHA integrado H1	44.056,45	7.068.960,00	7.113.016,45
BCHA base 2	0,00	10.877.760,00	10.877.760,00
BCHA integrado H2	20.567,55	7.068.960,00	7.089.527,55

O CTA nas duas hipóteses integradas é muito próximo e representa cerca de 35 % do CTA dos casos base. A grande contribuição para essa diferença deve-se ao Cop muito maior no caso base.

Por outro lado, o Cop é de tal forma superior ao CAI, que o seu peso no CTA representa uma percentagem acima dos 99 % em todos os casos. Salienta-se mais uma vez, que os custos fixos representados pelo CAI, apenas dizem respeito ao investimento em trocadores de calor, deixando de parte outros custos que não merecem análise no âmbito do presente trabalho.

7.5 Análise dos resultados econômicos

Como já foi referido, a integração energética do processo BCHA permite uma redução anual no Cop em cerca de 35 % (sub-apêndice A7.3), visível no gráfico da figura 7.1.

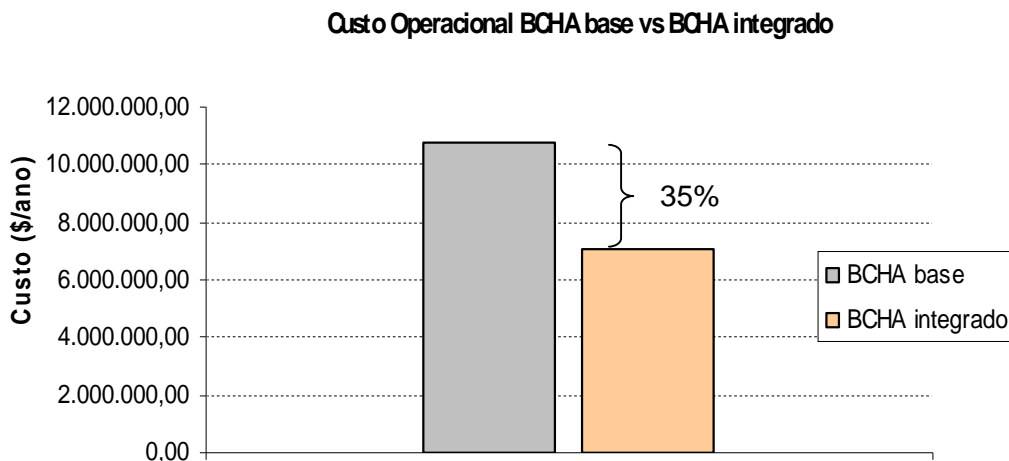


Figura 7.1 – Custo operacional antes e após integração.



Essa redução deve-se, sobretudo às diminuições no consumo de VAP e AR, uma vez que o consumo de VMAP apenas diminuiu ligeiramente (cerca de 2 %). O processo BCHA base não tem correntes quentes disponíveis que possam substituir o elevado consumo de VMAP, logo grande parte do seu consumo é inevitável, mesmo após a integração energética. A comparação do Cop por utilidade é acompanhada no gráfico da figura 7.2.

Salienta-se a observação que já tinha sido avançada anteriormente, sobre o consumo conjugado de VMAP e VAP não refletir uma diferença maior nos custos operacionais, pois no caso de se considerar apenas VMAP a diferença do Cop acompanharia a poupança energética verificada na cascata de calor.

Custo de Operacional por Utilidades BCHA base vs BCHA integrado

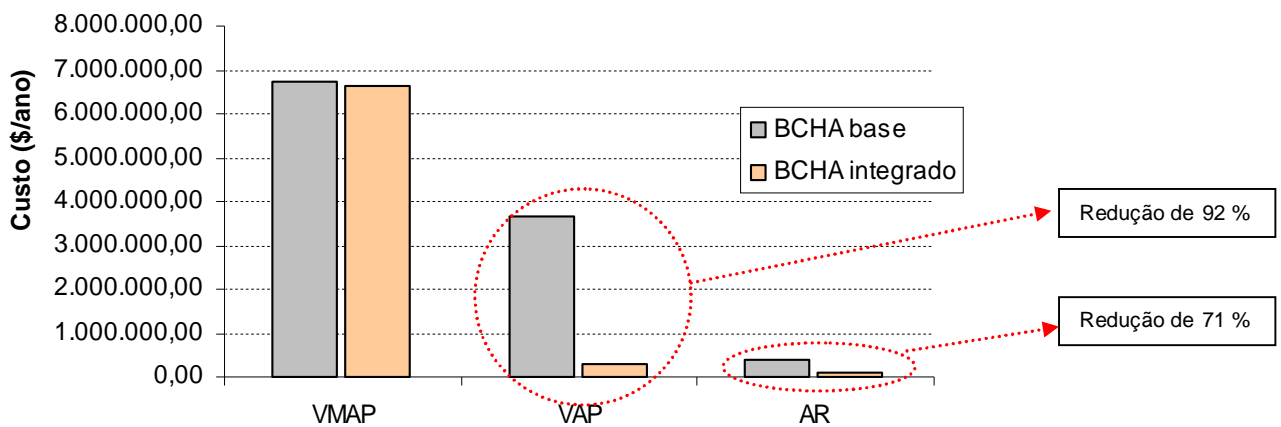


Figura 7.2 – Custo operacional por utilidades antes e após integração.

Do gráfico da figura 7.2 facilmente se conclui que o caso integrado permite uma poupança substancial no consumo de VAP e AR, 92 % e 71 % respectivamente (consulta do sub-apêndice A7.3). Em relação ao Ci, mais concretamente ao custo investido por ano (CAI) o gráfico da figura 7.3 demonstra com maior clareza os resultados obtidos.

Custo Anualizado de Investimento BCHA base vs BCHA integrado

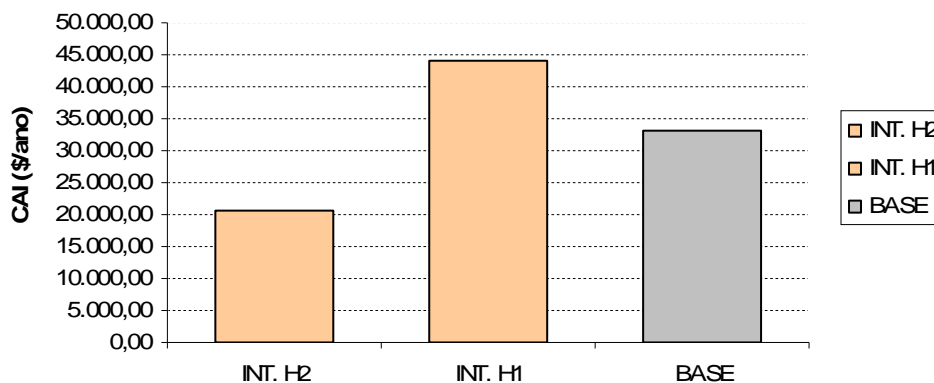


Figura 7.3 – Custo anualizado de investimento antes e após integração.



No caso de um estudo de projeto para construção, podemos comparar o caso base 1 com a hipótese 1. Dessa comparação, facilmente percebe-se que a integração da hipótese 1 é vantajosa, pois apesar de revelar um CAI 25 % superior ao CAI do caso base 1, o seu menor Cop resulta numa diferença assinalável no CTA (poupança de 35 %).

Por outro lado, no caso da existência de uma planta em operação (exemplo: caso base 2) e considerando que a hipótese 2 faz parte de um estudo de *retrofit* dessa planta, também existem vantagens proporcionadas pela integração. Assim sendo, apesar de um investimento adicional de \$20.567,55 / ano, a hipótese 2 permite igualmente uma poupança muito grande no Cop e conseqüentemente uma redução de 35 % no CTA face ao caso base.

Em qualquer das situações, o custo total é sempre vantajoso com a integração energética, pois a diferença obtida no Cop entre os casos integrados e caso base supera largamente a diferença do CAI, que quase não tem peso no CTA final.

7.6 Retorno sobre o investimento

A fim de determinar o retorno sobre o investimento (ROI), as receitas provenientes do vapor e água economizados na integração, são calculadas numa primeira instância, como demonstra a tabela 7.10 (os exemplos de cálculo encontram-se no sub-apêndice A7.3).

Tabela 7.10 – Cálculo da economia na passagem do processo BCHA base para BCHA integrado.

Processo	Custo Operacional (\$/ano)	Economia (\$/ano)
BCHA base	10.877.760,00	--
BCHA integrado H1	7.068.960,00	3.808.800,00
BCHA integrado H2	7.068.960,00	3.808.800,00

Em seguida, a ROI é calculada como se mostra na tabela 7.11. Os exemplos de cálculo podem ser consultados no sub-apêndice A7.3.

Tabela 7.11 – Cálculo da ROI nos processos BCHA integrados.

Processo	Economia (\$/ano)	Custo Investido (\$)	ROI (%)
BCHA base	--	293.625,69	--
BCHA integrado H1	3.808.800,00	391.612,92	973
BCHA integrado H2	3.808.800,00	182.822,63	2.083

A ROI tem um valor extremamente elevado em função da economia muito alta face ao custo investido, neste caso em equipamentos como trocadores de calor.



8 Conclusão

Este trabalho teve como objetivo propor um processo de produção de biodiesel, via catálise homogênea alcalina, energeticamente otimizado.

A estrutura proposta foi criada e simulada com o auxílio do programa Aspen Plus. Os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios pois aproximam-se dos melhores resultados encontrados na literatura, para o mesmo processo de produção. Assim sendo, do ponto de vista técnico, o processo mostrou capacidade de produzir 1.025,95 kg/h com uma pureza de 99,9% em biodiesel. Estes valores satisfazem os critérios da norma europeia EN14214 e brasileira RANP 07/08 ($\geq 96,5\%$), assim como os critérios da norma americana ASTM D6751 ($\geq 99,6\%$). Além do mais, concluiu-se que 96,7 % da alimentação foi convertida em biodiesel, sendo uma eficiência de conversão ótima nos parâmetros específicos deste trabalho. Outro produto obtido no processo é o glicerol numa pureza de 93,7 %, valor este também interessante tecnicamente.

Com a avaliação energética do processo BCHA base, concluiu-se que as necessidades em vapor de aquecimento são maiores que as necessidades de água de resfriamento. Nesse sentido, a totalidade de utilidades quentes é de 21.405,1 kW, enquanto que a totalidade de utilidades frias é de 14.886,3 kW. Por outras palavras, é necessário cerca de 30 % mais vapor de aquecimento do que água de resfriamento. Destes valores, cerca de 80 % das necessidades quentes encontram-se nos refeedores das colunas de destilação (COLUNA1, COLUNA2 e COLUNA3), enquanto que 96 % das necessidades frias estão focadas no trocador de calor TROC2.

Através da integração energética do processo, destaca-se que o ponto de estrangulamento corresponde a uma temperatura corrigida de 152,7 °C, ou seja, 157,7 °C para as correntes quentes e 147,7 °C para as correntes frias. Através da cascata de calor, concluiu-se que as utilidades mínimas do processo integrado foram de 10.752,3 kW em vapor de aquecimento e 4.233,5 kW em água de resfriamento. Assim sendo, a integração energética representa uma economia expressiva, que se traduz numa redução das utilidades quentes em 50 % e uma redução das utilidades frias em 72 % face ao processo base.

Em relação à avaliação econômica, concluiu-se que a integração energética do processo resulta numa redução de 35 % no custo total. Essa redução deve-se ao custo operacional, que no caso base foi de \$10.877.760,00, valor também 35 % superior ao custo operacional do caso integrado, cerca de \$7.068.960,00.

Apesar dessa redução, salienta-se que a econômica foi menor em comparação com a energia poupada com a integração, em virtude do alto consumo de VMAP ser inevitável, mesmo após a integração energética. Por outro lado, se avaliação for feita por utilidade, o



custo operacional de VMAP, VAP e AR, após integração energética, revela reduções em 2 %, 92 % e 71 % respectivamente.

Em circunstâncias específicas o custo de investimento também foi avaliado e comparado em dois cenários distintos. Em qualquer das situações, a opção pela integração do processo BCHA será sempre a escolha economicamente mais acertada. Com isto, apesar do custo anualizado de investimento aumentar ligeiramente com a integração, a poupança que surge na parcela do custo operacional torna o custo total anual 35 % inferior na integração.

A avaliação de outro parâmetro econômico, como a ROI permitiu também concluir que a integração é economicamente interessante.

Como conclusão geral pode-se assinalar que a integração energética do processo estudado é viável quer do ponto de vista energético como econômico. Porém, deve-se salientar que o trabalho apenas fornece dados preliminares baseados em simulação, exigindo estudos mais detalhados para se obter uma melhor avaliação.

No futuro, será importante que determinadas questões deste trabalho sejam exploradas e melhoradas, criando cenários alternativos de análise. Nesse sentido, será útil a análise de uma etapa de pré-tratamento, considerando que a alimentação não está nas situações ideais, realizar uma análise de minimização do consumo de água do processo, assim como uma etapa de tratamento dos resíduos gerados no mesmo. Pode também ser interessante realizar um estudo paramétrico e análise de sensibilidade sobre a influência dos parâmetros cinéticos especificados neste trabalho.



Referências Bibliográficas

- [1] Efthymios, C. 22-23 de Maio de 2006. Balancing Globalisation, Foro da OECD. Paris, França. (versão PDF do documento descarregada em 19 de Novembro de 2011).
- [2] United Nations Framework Convention on Climate Change. Novembro de 2008. Kyoto Protocol Reference Manual. (versão PDF do documento descarregada em 19 de Novembro de 2011).
- [3] Agência Internacional de Energia. 2010. Perspectivas em Tecnologias Energéticas. Paris, França. (versão PDF do documento descarregada em 20 de Novembro de 2011)
- [4] Agência Portuguesa do Ambiente, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Dezembro de 2010. Relatório do Estado do Ambiente 2009. (versão PDF do documento descarregada em 20 de Novembro de 2011).
- [5] Sustainable Biodiesel Alliance – Principles and Baseline Practices for Sustainability .
<http://www.sustainablebiodieselalliance.com/BPS1015draft.pdf> (acedido em 26 de Novembro de 2011)
- [6] Glisic, S., Lukic, I. e Skala, D., 5 de Agosto de 2009. Biodiesel Synthesis at High Pressure and Temperature: Analysis of Energy Consumption on Industrial Scale. Bioresource Technology 100, 6347–6354.
- [7] Ellis N., Posarac, D. e West, A.H. 29 de Janeiro de 2008. Assessment of four Biodiesel Production Processes using Hysys Plant, Bioresource Technology 99, 6587–6601.
- [8] Caitano, M., Castro, B.C.S., Correia, D.Z. e Mothé, C.G. Outubro/Novembro de 2005, Otimização da Produção de Biodiesel a partir do Óleo da Mamona. Revista Analítica Nº 19, 40-44.
- [9] Meneghetti, S.M.P., Suarez, P.A.Z. 9 de Novembro de 2007. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. São Paulo, Brasil. Química Nova. Publicação número 0100-4042. (versão PDF do documento descarregada em 26 de Novembro de 2011).
- [10] Darton Environmental. “All About Biodiesel & It’s Benefits”.
<http://www.dartonrefuel.com/biodiesel> (acedido em 27 de Novembro de 2011).
- [11] Lipor. 2009. Energias Renováveis – Atelier de Produção de Biodiesel. Porto. (versão PDF do documento descarregada em 27 de Novembro de 2011).
- [12] Gazzoni, D.L. “História e Biodiesel”.
<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm> (acedido em 27 de Novembro de 2011).



[13] Aguiar, F.B., Pereira, H. 29 de Setembro de 2010. Biocombustíveis em Portugal Que Futuro? Unidade de Desenvolvimento de Biocombustíveis, Galp Energia. LNEG. (versão PDF do documento descarregada em 27 de Novembro de 2011).

[14] Silva, M., colaboração de Fernandes, A. 4 de Agosto de 2006. "Biodiesel". (versão PDF do documento descarregada em 27 de Novembro de 2011).

[15] Direcção Geral de Energia e Geologia. "Biocombustíveis". <http://www.dgge.pt/> (acedido em 27 de Novembro de 2011).

[16] Biodieselbr. "O Que é Biodiesel?". <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm> (acedido em 27 de Novembro de 2011).

[17] Souza, C.A. 2006. Sistemas Catalíticos na Produção de Biodiesel por Meio de Óleo Residual. Capinas, São Paulo, Brasil. (versão PDF do documento descarregada em 30 de Novembro de 2011).

[18] Biodieselkits "B100BioDiesel (B100)". <http://www.biodieselkits.co.uk/biodiesel-b100/> (acedido em 30 de Novembro de 2011).

[19] Bezerra, A.B., Goto, A.K., Silva, R.P. e Koga, E.K. 2006. Biodiesel: Uma Relação Viável entre a Ciência, Tecnologia, Meio-Ambiente, Sociedade e Economia. Centro Educacional UNINOVE. São Paulo, Brasil. (versão PDF do documento descarregada em 30 de Novembro de 2011).

[20] Méndez, M.C., Dezembro de 2006. Feasibility Study of a Biodiesel Production Plant from Oilseed. Tese de Mestrado em Sistemas de Energia e Ambiente, University of Strathclyde, Glasgow. 118 pp.

[21] Oliveira, P.T.J., 2008. Produção de Biodiesel por via catalítica e indução de microondas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Politécnico de Bragança. 60 pp.

[22] Bill, J. C., Sónia M. M. O. 2006. Produção de Biodiesel. Dossier Técnico, Instituto de Tecnologia do Paraná, Brasil. (versão PDF do documento descarregada em 1 de Dezembro de 2011).

[23] Inspeção-Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território. 2005. Temática dos Óleos Alimentares Usados. (versão PDF do documento descarregada em 1 de Dezembro de 2011).

[24] Lee, C.C., Lião, H.F., Shield. C.J. 2003. Optimization of Lipase-Catalyzed Biodiesel by Response Surface Methodology. Bioresource Technology. 88, 103-106.

[25] Grossmann, I.E., Martín, M. 2009. Optimization and heat and water integration for biodiesel production from cooking oil and algae. Department of Chemical Engineering Camegie University, Pittsburgh. (versão PDF do documento descarregada em 3 de Dezembro de 2011).

[26] Biodieselbr. Biodiesel no Mundo. <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm> (acedido em 03 de Dezembro de 2011).



- [27] European Biodiesel Board. Statistics The EU biodiesel industry. <http://www.ebb-eu.org/stats.php> (acedido em 03 de Dezembro de 2011).
- [28] Energy Information Administration – EIA. International Statistics Biofuels Production and Consumption. <http://www.eia.gov> (acedido em 04 de Dezembro de 2011).
- [29] adaptado de Ramos, L.P., [et al]. 22 de Outubro de 2011. Tecnologias de Produção de Biodiesel, Revista Virtual de Química, 3 (5), 385-405.
- [30] Innocentini, M.D.M. 8 a 11 de Outubro de 2007. O Processo de Produção Industrial de Biodiesel. 7ª Jornada Científica da UFSCar, Curso de Engenharia Química, Universidade de Ribeirão Preto, Brasil. (versão PDF do documento descarregada em 2 de Janeiro de 2012).
- [31] Biodiesel obtido a partir do óleo de cozinha. http://3.bp.blogspot.com/-l0r7gKKSUho/Ts_T4IEuqbl/AAAAAAAAAhk/AjnZAmjtMaA/s1600/producao-biodiesel.jpg (acedido em 10 de Fevereiro de 2012).
- [32] Cubas, J.L., [et al]. 5 a 8 de Outubro de 2010. Neutralização da Glicerina Bruta obtida pela Transesterificação dos Óleos de Crambe, Cártamo e Soja. 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Belo Horizonte, Brasil. (versão PDF do documento descarregada em 10 de Fevereiro de 2012).
- [33] Pinto, A.C., Suarez, P.A.Z. 26 de Outubro de 2011. Biodiesel de Algas: Promessa ou Futuro?. <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detail.jsp?id=79861> (acedido em 10 de Fevereiro de 2012).
- [34] Anand R.B., Basha J.S. 4 de Abril de 2011. Role of nanoadditive blended biodiesel emulsion fuel on the working characteristics of a diesel engine. Journal of Renewable and Sustainable Energy. 3 (2).
- [35] Biodieselbr. 22 de Agosto de 2011. 8 fontes inusitadas de biocombustível. <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/8-fontes-inusitadas-biocombustivel-220811.htm> (acedido em 25 de Fevereiro de 2012).
- [36] Kotrba, R. 19 de Maio de 2010. Ultrasonic Biodiesel Processing. <http://www.biodieselmagazine.com/articles/4202/ultrasonic-biodiesel-processing/> (acedido em 25 de Fevereiro de 2012).
- [37] Lee, J.S. Agosto de 2010. Process simulation, economic analysis and synthesis of biodiesel from waste vegetable oil using supercritical methanol. The University of British Columbia, Vancouver. (versão PDF do documento descarregada em 10 de Fevereiro de 2012).
- [38] El-Halwagi, M. M., 2006. Process Integration, Academic Press, New York.
- [39] Fernandes, M.C., Matos, H.A., Nunes, C.P., Relvas, S., Dezembro de 2002, Integração de Processos – Uma melhoria de otimização energética e ambiental”, Grupo Nacional para a Integração de Processos.



[40] Oliveira, A. B., 2005, Avaliação da Eficiência Energética em um Sítio Industrial Utilizando Análise Pinch com Heurísticas de Projeto, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 122pp

[41] Zhang, M.A. Dube, D.D. McLean, M. Kates, "Produção de Biodiesel a partir de óleo usado de cozinha: 1. Processo de concepção e avaliação tecnológica", Bioresource Technology, 89:1-16, 2003.

[42] Termodinâmica I Apêndice A-5

<http://pessoal.utfpr.edu.br/rabelo/arquivos/tabelas%20termodinamicas.pdf> (acedido em 10 de Junho de 2012)

[43] Ulrich, G.D., Vasudevan, P.T. April 2006. Engineering Practise – How to Estimate Utility Costs. University of New Hampshire. WWW.CHE.COM. Publicação numero 5828-44 (versão PDF do documento descarregada em 4 de Junho de 2012).

[44] Sinnott, R. K., 1996. *Chemical Engineering*. Volume 6 Second edition, Department of Chemical Engineering, Butterworth Heinemann, 580-582 pp.

[45] Associação Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Biodiesel. <http://www.anp.gov.br/> (acedido em 2 de Julho de 2012).

[46] Standard Xchang. SSCF - stainless steel shell & tube heat exchanger.

<http://www.standard-xchange.com/Tools/Portfolio/frontend/item.asp?type=9&size=0&lngDisplay=4&jPageNumber=5&strMetaTag=> (acedido em 20 de Junho de 2012).



Apêndice A1 – Caracterização global do processo BCHA

As tabelas A1.a, A1.b e A1c apresentam todas as propriedades das correntes do processo BCHA.

Tabela A1.a – Caracterização das correntes do processo BCHA.

Propriedade	METANOL	KOH	OLEO	PROD1	PROD2	PROD5	BDIESEL	PROD8	GLICEROL
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	60,0	157,7	60,0	197,0	60,0	112,0
Pressão (bar)	1,013	1,013	1,013	4	0,3	1,1	0,1	1,1	0,4
Vazão molar (kmol/h)	3,611	0,187	1,186	12,060	4,984	4,115	3,474	3,645	1,553
Vazão mássica (kg/h)	115,71	10,50	1050,00	1288,51	1176,21	1064,71	1025,95	154,71	113,63
Fração mássica do componente									
Água	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
Metanol	0,917	0,917	0,956	0,000	0,000	0,999	0,002	0,002	0,000
Trioleína (óleo vegetal)	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000	228 ppm	0,009	0,009	0,000
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	19 ppm	0,092	0,092	0,000
Oleato de metila (biodiesel)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	13 ppm	0,888	0,888	0,000
Hidróxido de potássio	0,000	0,000	0,044	0,000	0,000	0,000	0,009	0,009	0,000
Sulfato de potássio	0,083	0,083	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido sulfúrico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela A1.b – Caracterização das correntes do processo BCHA (continuação).

Propriedade	MIST1	MIST2	MIST3	OLEO1	OLEO2	METREC	PROD3	PROD4	H2O
Temperatura (°C)	25,0	25,2	28,1	25,0	60,0	28,3	60,0	60,0	25,0
Pressão (bar)	1,000	4,000	4,000	4,000	4,000	0,200	1,000	1,100	1,100
Vazão molar (kmol/h)	3,798	3,798	7,308	1,186	1,186	3,510	4,984	4,984	2,775
Vazão mássica (kg/h)	126,21	126,21	238,54	1050,00	1050,00	112,33	1176,21	1176,21	50,00
Fração mássica do componente									
Água	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
Metanol	0,917	0,917	0,956	0,000	0,000	0,999	0,002	0,002	0,000
Trioleína (óleo vegetal)	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000	228 ppm	0,009	0,009	0,000
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	19 ppm	0,092	0,092	0,000
Oleato de metila (biodiesel)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	13 ppm	0,888	0,888	0,000
Hidróxido de potássio	0,000	0,000	0,044	0,000	0,000	0,000	0,009	0,009	0,000
Sulfato de potássio	0,083	0,083	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido sulfúrico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

**Tabela A1.c** – Caracterização das correntes do processo BCHA (continuação).

Propriedade	PROD6	H2SO4	PROD7	RESTOS1	MET-H2O	RESTOS2	METH20TR
Temperatura (°C)	60,0	25,0	40,0	333,5	197,0	264,4	112,0
Pressão (bar)	1,100	1,000	1,100	0,30	0,1	0,500	0,400
Vazão molar (kmol/h)	3,645	0,093	3,738	0,014	0,623	0,017	2,075
Vazão mássica (kg/h)	161,50	9,17	170,67	9,903	28,86	2,381	38,37
Fração mássica do componente							
Água	0,248	0,000	0,254	0,000	0,334	0,000	0,945
Metanol	0,012	0,000	0,012	0,000	0,029	0,000	0,049
Trioleína (óleo vegetal)	0,005	0,000	0,005	0,860	938 ppm	0,368	2 ppm
Glicerol	0,669	0,000	0,634	0,000	0,000	0,628	0,005
Oleato de metila (biodiesel)	65 ppb	0,000	61 ppb	0,140	0,636	4 ppm	0,000
Hidróxido de potássio	0,065	0,000	51 ppm	0,000	0,000	0,004	0,000
Sulfato de potássio	0,000	0,000	0,095	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido sulfúrico	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Os dados operacionais introduzidos na simulação dos equipamentos utilizados no processo BCHA podem ser consultados nas tabela A1.d e A1.e.

Tabela A1.d – Dados operacionais dos equipamentos do processo BCHA.

Bombas	BOMBA1	BOMBA2	BOMBA3	
Tipo	Centrífuga	Centrífuga	Centrífuga	
Pressão de entrada (bar)	1,000	1,000	1,000	
Pressão de saída (bar)	4,000	4,000	1,100	
Eficiência	0,8	0,8	0,8	
Consumo de energia (kW)	0,0205	0,1199	0,0049	
Vazão bombeada (kg/h)	126,21	1050,00	1176,21	
NPSH disponível (kJ/kg)	0,1312	0,1116	0,1191	
Trocadores				
	TROC1	TROC2		
Tipo	Casco e tubo	Casco e tubo		
Pressão de funcionamento (bar)	60,0	60,0		
Temperatura exigida (°C)	1,000	1,000		
Calor fornecido/retirado (kW)	4259,5	14274,0		
Vazão aquecida/resfriada (kg/h)	1050,00	1176,21		

**Tabela A1.e** – Dados operacionais dos equipamentos do processo BCHA (continuação).

Reatores/Outros	REATOR1	REATOR2	EXTRACT	DECANT
Tipo	Reator agitado	Reator agitado	Líquido-Líquido	Decantador
Reação	Estequimétrica	Estequimétrica	--	--
Temperatura de (°C)	60,0	40,0	60,0	--
Pressão (bar)	4,000	1,100	1,100	--
Energia necessária (kW)	66097,0	62,2	--	--
Número de estágios	--	--	4	--
Colunas de destilação				
Colunas de destilação	COLUNA1	COLUNA2	COLUNA3	
Tipo	Equilíbrio	Equilíbrio	Equilíbrio	
Número de estágios	6	6	5	
Pressão do condensador (bar)	0,200	0,100	0,400	
Pressão do refeedor (bar)	0,300	0,300	0,500	
Tipo de condensador	Total	Parcial	Parcial	
Razão de refluxo	0,01	0,09	1,00	



Apêndice A2 – Cálculo das vazões de entrada do KOH, CH₄O e H₂SO₄

Dados:

$$\text{Vazão}_{(\text{trioleína})} = 1.050,00 \text{ kg/h}$$

$$\text{Vazão}_{(\text{KOH})} = 1\% \times \text{Vazão}_{(\text{trioleína})}$$

$$\text{MM}(\text{CH}_4\text{O}) = 32,04 \text{ kg/kmol}$$

$$\text{Vazão}_{(\text{CH}_4\text{O reciclado})} = 112,32 \text{ kg/h}$$

$$\text{MM}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ kg/kmol}$$

$$\text{MM}(\text{KOH}) = 56,105 \text{ kg/kmol}$$

Cálculos:

$$\text{Vazão}_{(\text{KOH})} = 1\% \times 1.050,00 = 10,50 \text{ kg/h}$$

$$\text{Vazão molar}_{(\text{CH}_4\text{O reciclado})} = \frac{\text{Vazão}_{\text{CH}_4\text{Oreci.}}}{M(\text{CH}_4\text{O})} = \frac{112,32}{32,04} = 3,505 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Vazão molar}_{(\text{Trioleína})} = \frac{\text{Vazão}_{\text{Trioleína}}}{M(\text{Trioleína})} = \frac{1050,00}{885,43} = 1,186 \text{ kmol/h}$$

Tendo em consideração a razão molar 6:1 (metanol:trioleína)

$$\text{Vazão molar}_{(\text{CH}_4\text{O})} = 6 \times \text{Vazão molar}_{(\text{trioleína})}$$

$$\Leftrightarrow \text{Vazão molar}_{(\text{CH}_4\text{O})} = 6 \times 1,186 = 7,116 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Vazão molar}_{(\text{CH}_4\text{O na entrada})} = 7,116 - 3,505 = 3,611 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Vazão}_{(\text{CH}_4\text{O na entrada})} = 3,611 \times 32,04 = 115,71 \text{ kg/h}$$

$$\text{Vazão molar}_{(\text{KOH})} = \frac{\text{Vazão}_{\text{KOH}}}{M(\text{KOH})} = \frac{10,50}{56,105} = 0,187 \text{ kmol/h}$$

Segundo a reação da equação 5.2, por cada 1 kmol de H₂SO₄ reagem 2 kmols de KOH logo,

$$\text{Vazão molar}_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,187}{2} = 0,0935 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Vazão}_{(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ na entrada})} = 0,0935 \times 98,08 = 9,17 \text{ kg/h}$$



Apêndice A3 – Cálculo das temperaturas corrigidas e M_{cp} médio

Exemplo de cálculo aplicado à corrente fria número 1:

Dados:

$$\Delta T_{\min} = 10,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{in} = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C} \quad T_{out} = 60,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Cálculos:

$$T_{in}' = T_{in} + \frac{\Delta T_{\min}}{2} = 25,0 + \frac{10,0}{2} = 30,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{out}' = T_{out} + \frac{\Delta T_{\min}}{2} = 60,0 + \frac{10,0}{2} = 65,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$M_{cp}(\text{médio}) = \frac{\Delta H}{\Delta T_{cor.}} = \frac{4259,5}{(65,0 - 30,0)} = 121,7 \text{ kW } / ^\circ\text{C}$$

Exemplo de cálculo aplicado à corrente quente número 5:

Dados:

$$\Delta T_{\min} = 10,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{in} = 157,7 \text{ } ^\circ\text{C} \quad T_{out} = 60,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Cálculos:

$$T_{in}' = T_{in} - \frac{\Delta T_{\min}}{2} = 157,7 - \frac{10,0}{2} = 152,7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{out}' = T_{out} - \frac{\Delta T_{\min}}{2} = 60,0 - \frac{10,0}{2} = 55,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$M_{cp}(\text{médio}) = \frac{\Delta H}{\Delta T_{cor.}} = \frac{14274,0}{(152,7 - 55,0)} = 146,1 \text{ kW } / ^\circ\text{C}$$



Apêndice A4 – Cálculo do ΔQ_i em função da equação 4.6

Exemplo de cálculo aplicado ao intervalo de temperatura corrigida [152,7 a 107,0] °C da figura 6.3.

$$\Delta Q_i = [\sum MC_{pf} - \sum MC_{pq}] \times \Delta T_i$$

$$\Leftrightarrow \Delta Q_i = [125,4 - (146,1 + 0,8)] \times (152,7 - 107,0)$$

$$\Leftrightarrow \Delta Q_i = -982,6 \text{ kW}$$

Nota: em todos os outros intervalos, foi aplicado o mesmo cálculo.



Apêndice A5 – Cálculo dos valores da cascata de calor

Exemplo de cálculo para a determinação da sequência de valores da cascata de calor da figura 6.4.

$Q_{\text{acumulado}}$ = calor acumulado durante a cascata de calor.

$$\begin{aligned} Q_{\text{acumulado}} &= - 9.120,0 + 0,0 = - 9.120,0 \text{ kW} \\ &= - 9.120,0 - 276,5 = - 9.396,5 \text{ kW} \\ &= - 9.396,5 - 441,6 = - 9.838,1 \text{ kW} \\ &= - 9.838,1 + 44,2 = - 9.793,9 \text{ kW} \\ &= - 9.793,9 + 264,2 = - 9.529,7 \text{ kW} \\ &= - 9.529,7 + 23,4 = - 9.506,3 \text{ kW} \\ &= - 9.506,3 - 1.264,0 = - 10.752,3 \text{ kW (menor calor acumulado)} \\ &= (\dots) \end{aligned}$$

Nota: O exemplo de cálculo continua para os restantes valores.



Apêndice A6 – Cálculo dos valores da RTC no processo BCHA integrado

Exemplo de cálculo para a determinação da utilidade necessária após a troca de calor entre a corrente quente 5 e as correntes frias 1 e 2.

Dados:

$$Q1 = 4.259,2 \text{ kW}$$

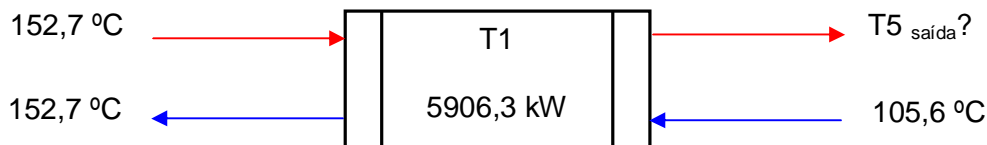
$$Q2 = 5.906,3 \text{ kW}$$

$$Q5 = 14.274,0 \text{ kW}$$

Cálculos:

$$\text{Utilidade fria} = 14.274,0 - (5.906,3 + 4.259,2) = 4.108,2 \text{ kW}$$

Exemplo de cálculo para a temperatura de saída da corrente 5, quando abandona o trocador T1 após a troca de calor com a corrente frias 2.



$$Q5 = M_{cp5} \times (T5_{saída} - T5_{entrada})$$

$$\Leftrightarrow - 5906,3 = 146,1 \times (T5_{saída} - 152,7)$$

$$\Leftrightarrow T5_{saída \text{ corrigida}} = 112,3 \text{ °C}$$

$$T5_{saída} = 112,3 \text{ °C} + \frac{\Delta T \text{ min}}{2} = 112,3 + \frac{10,0}{2} = 117,3 \text{ °C (temperatura real)}$$

Para os restantes trocadores envolvidos na integração energética, ou seja, aqueles em que existe troca de calor entre correntes do processo (T1, T2, T3 e T4), foram identificadas as temperaturas de entrada e saída das correntes quentes e frias que participam em cada trocador, uma vez que nestes trocadores não existe a participação de utilidades. Algumas dessas temperaturas resultam das leituras efetuadas no diagrama da figura 6.6, outras foram calculadas recorrendo ao balanço de energia em cada trocador, tal como foi feito no exemplo anterior ($T5_{saída}$). A tabela A6.a apresenta todas as temperaturas envolvidas nesses trocadores.



Tabela A6.a – Cálculo das temperaturas das correntes em T1, T2, T3 e T4.

Equipamento	Corrente Fria			Corrente Quente		
	Nº	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de saída (°C)	Nº	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de saída (°C)
T1	2	100,6	147,7	5	157,7	117,3
T2	1	25,0	60,0	5	117,3	88,1
T3	2	147,7	148,2	8	233,7	157,7
T4	2	148,2	151,6	7	263,6	197,0

Nota: as temperaturas da tabela A6.a são temperaturas reais e não corrigidas pelo ΔT_{min} , pois serão estas temperaturas usadas no cálculo das áreas necessárias em cada trocador e que estão representadas nas tabelas 7.6 e 7.7 deste trabalho.



Apêndice A7 – Cálculos da avaliação econômica

Apêndice A7.1 – Cálculo do custo operacional

Exemplo de cálculo para os valores necessários na determinação do Cop da utilidade VMAP no processo BCHA base.

Dados:

$$\lambda_{VMAP} = 895,9 \text{ kJ/kg}$$

$$Q_{VMAP} = 9985,3 \text{ kW}$$

$$\text{Custo unitário}_{VMAP} = \$0,021/\text{kg}$$

Cálculos:

$$Q_{VMAP} = \text{Vazão}_{VMAP} \times \lambda_{VMAP}$$

$$\text{Vazão}_{VMAP} = \frac{Q_{VMAP}}{\lambda} = \frac{9985,3}{895,9} = 11,15 \text{ kg/s}$$

$$\text{Vazão}_{\text{anual}} = 11,15 \times \text{Tempo}_{\text{total de funcionamento}} = 11,15 \times 3.600 \times 8.000 = 321.408.000 \text{ kg/ano}$$

$$\text{Cop}_{VMAP\text{-base}} = \text{Vazão}_{\text{anual}} \times \text{Custo unitário}_{VMAP}$$

$$\Leftrightarrow \text{Cop}_{VMAP\text{-base}} = 321.408.000 \times 0,021 = \$ 6.749.568,00 / \text{ano}$$

Nota: No caso de VAP o procedimento de cálculo segue os mesmos passos, com a substituição do λ , Q e do custo unitário pelos respectivos valores que estão na tabela 7.1.

Exemplo de cálculo para a conversão de unidades da vazão de água no processo BCHA base.

Dados:

$\rho_{\text{água } 37,5^{\circ}\text{C}} = 993,0 \text{ kg/m}^3$ (considera-se a densidade para a temperatura de $37,5^{\circ}\text{C}$, que é o valor médio entre as temperaturas de entrada e saída da água de resfriamento, $25,0^{\circ}\text{C}$ e $50,0^{\circ}\text{C}$ respectivamente).

Cálculos:

$$\text{Vazão}_{VMAP} = 142,52 \text{ kg/s}$$

$$\text{Vazão}_{VMAP} = \frac{\text{Vazão}}{\rho_{\text{água}}} = \frac{142,52}{993,0} = 0,14 \text{ m}^3 / \text{s}$$



Seguidamente esta vazão foi transformada numa vazão anual, como foi feito no exemplo de cálculo em VMAP e multiplicada pelo custo unitário correspondente (\$0,12/m³).

Nota: Para os casos integrados, o mesmo procedimento de cálculo, que está presente neste sub-apêndice, foi aplicado substituindo-se os valores respectivos.

Apêndice A7.2 – Cálculo do custo investido

Exemplo de cálculo para os valores necessários na determinação do Ci no TROC1 do processo BCHA base.

Dados:

$$U_{\text{aquecedor}} = 0,50 \text{ kW/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$U_{\text{resfriador}} = 0,35 \text{ kW/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Preço de consulta de trocador} = \$ 14.919,00 \text{ (área de } 15,33 \text{ m}^2 \text{) [46].}$$

Cálculos:

$$\Delta T \ln = \frac{[(T_{sq} - T_{ef}) - (T_{eq} - T_{sf})]}{\ln\left(\frac{T_{sq} - T_{ef}}{T_{eq} - T_{sf}}\right)}$$

Para o caso do TROC1 o fluido de aquecimento é o VAP a 250,0°C.

$$\Delta T \ln_{\text{TROC1}} = \frac{[(250,0 - 25,0) - (250,0 - 60,0)]}{\ln\left(\frac{250,0 - 25,0}{250,0 - 60,0}\right)} = 207,0$$

Salienta-se que nos casos em que as correntes frias excedem os 250,0 °C, como acontece nas correntes 3 e 4, é usado o VMAP a 350,0 °C. Nas correntes quentes 5, 6, 7 e 8 o fluido de resfriamento é a água, que entra a 25,0 °C e sai a 50,0 °C, sendo que o cálculo do $\Delta T \ln$ é idêntico, substituindo-se os respectivos valores.

O cálculo da área necessária à troca de calor no TROC1 é:

$$Q_{\text{TROC1}} = U_{\text{aquecedor}} \times A_{\text{TROC1}} \times \Delta T \ln_{\text{TROC1}}$$

$$\Leftrightarrow 4259,5 = 0,50 \times A_{\text{TROC1}} \times 207,0$$



$$\Leftrightarrow A_{TROC1} = \frac{4259,5}{0,50 \times 207,0} = 41,2m^2$$

O cálculo do custo investido em TROC1:

$$\frac{Ci_{TROC1}}{C_{trocadorconsultado}} = \left(\frac{A_{TROC1}}{A_{trocadorconsultado}} \right)^{0,48}$$

$$\Leftrightarrow \frac{Ci_{TROC1}}{14.919,00} = \left(\frac{41,2}{15,33} \right)^{0,48}$$

$$\Leftrightarrow Ci_{TROC1} = \$ 23.965,86$$

Nota: Para os restantes equipamentos térmicos, o exemplo de cálculo é o mesmo, tendo em conta os respectivos valores que se encontram tabelados.

Nos casos integrados também se procede da mesma forma, sendo que o ΔT_{ln} dos trocadores T1, T2, T3 e T4 é calculado em função das temperaturas estimadas na tabela A6.a.

Apêndice A7.3 – Cálculos da análise econômica

Exemplo de cálculo do custo anualizado de investimento para o processo BCHA base:

$$CAI = \frac{C_{inv.} - Valor_{residual} \cdot i}{tempodevida} = \frac{293.625,69 - 10\% \times 293.625,69}{8} = \$33.032,89 / ano$$

Exemplo de cálculo do custo total anualizado para o processo BCHA base:

$$CTA = CAI + Cop = 33.032,89 + 10.877.760,00 = \$10.910.792,89 / ano$$

Nota: da mesma forma foi calculado o CAI e o CTA para os casos integrados, através dos seus respectivos valores.



Redução do custo operacional entre processo BCHA base e BCHA integrado presente na figura 7.1.

$$\text{Porcentagem de redução} = \frac{\text{Copbase} - \text{Cop int}}{\text{Copbase}} \times 100$$

$$\text{Porcentagem de redução} = \frac{10.877.760,00 - 7.068.960,00}{10.877.760,00} \times 100 \approx 35\%$$

Redução do custo operacional por utilidades da figura 7.2.

$$\text{Porcentagem de redução VMAP} = \frac{6.749.568,00 - 6.640.704,00}{6.749.568,00} \times 100 \approx 2\%$$

$$\text{Porcentagem de redução VAP} = \frac{3.644.352,00 - 290.016,00}{3.644.352,00} \times 100 \approx 92\%$$

$$\text{Porcentagem de redução AR} = \frac{483.840,00 - 138.240,00}{483.840,00} \times 100 \approx 71\%$$

Exemplo de cálculo da economia para o caso BCHA integrado H1, que está presente na tabela 7.10.

$$\begin{aligned} \text{Economia H1} &= \text{Cop BCHA base} - \text{Cop BCHA H1} \\ &= 10.877.760,00 - 7.068.960,00 \\ &= \$ 3.808.800,00 / \text{ano} \end{aligned}$$

Exemplo de cálculo da ROI para o caso BCHA integrado H1 da tabela 7.11.

$$\text{ROI} = \frac{\text{Economia}}{\text{Custo Investido}} \times 100 = \frac{3.808.800,00}{391.612,92} \times 100 = 973\%$$

Nota: O cálculo da economia e da ROI em H2 é realizado da mesma forma que em H1.