

CHRISTIAN J. CORONADO RODRIGUEZ

**ANÁLISE TERMOECONÔMICA DA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL: ASPECTOS
TÉCNICOS, ECONÔMICOS E ECOLÓGICOS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Co-orientador: Prof. Dr. Rolando Zanzi

**Guaratinguetá
2010**

R696a Coronado Rodríguez, Christian Jeremi.
Análise termoeconômica da produção de biodiesel: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos / Christian J. Coronado Rodríguez - Guaratinguetá : [s.n.], 2010.
171f. : il.
Bibliografia: f. 158-171

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.
Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira
Co-orientador: Prof. Dr. Rolando Zanzi

1. Biodiesel 2. Energia 3. Termoeconomia I. Título

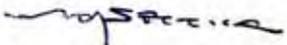
CDU 662.7

CHRISTIAN JEREMI CORONADO RODRÍGUEZ

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

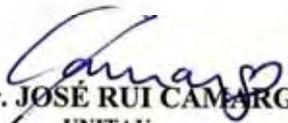
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA
Unesp-Feg


Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JÚNIOR
Unesp-Feg


Prof. Dr. OSVALDO JOSÉ VENTURINI
UNIFEI


Prof. Dr. JOSÉ RUI CAMARGO
UNITAU

março de 2010

DADOS CURRICULARES

CHRISTIAN J. CORONADO RODRIGUEZ

NASCIMENTO	10.06.1980 – AREQUIPA / PERU
FILIAÇÃO	Julian Coronado LLerena Maria Nilza Rodriguez de Coronado
1997/2002	Graduação em Engenharia Mecânica Universidade Nacional de San Agustín, Arequipa - Perú
2003/2004	Estagiário – Dep. Manutenção Eletro- Mecânica Sedapar S.A. Companhia de Saneamento básico da cidade de Arequipa - Peru.
04-2005/09-2005	Bolsista (ALFA) – Dep. De Engenharia Química e Tecnologias do Médio Ambiente. Universidade de Zaragoza – Espanha
05-2005/08-2005	Técnico em Sistemas de Energias Renováveis. Centro de Pesquisa em Recursos e Consumos Energéticos – Universidade de Zaragoza – CIRCE - Espanha
2004/2007	Mestre em Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista. Brasil. Bolsista CNPq
2007/2009	Doutorado Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista. Brasil. Bolsista CNPq
03-2009/06-2009	Bolsista (Linnaeus - Palme) – Dep. de Engenharia Química. Universidade Politécnica de Estocolmo – KTH (Royal Institute of Technology – Suécia)
2010	Pos-Doutorado em Engenharia, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista. Brasil. Instituto nacional de Pesquisa Espaciais INPE – Brasil. Bolsista FAPESP

ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS

1. CORONADO. R. C, APARECIDA de C. V, SILVEIRA. J. L. “Ecological efficiency in CHP: Biodiesel case”, *Applied Thermal Engineering*, Volume 30, Issue 5, April 2010, Pages 458-463.
2. CORONADO. R. C, CARVALHO JR. J. A, YOSHIOKA. J. T, SILVEIRA. J. L, “Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: The use of biodiesel”. *Applied Thermal Engineering*, Volume 29, Issue 10, July 2009, Pages 1887-1892.
3. CORONADO. R. C, CARVALHO JR. J. A, SILVEIRA. J. L. “Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market”, *Fuel Processing Technology*, Volume 90, Issue 2, February 2009, Pages 204-211

ARTIGOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

1. CORONADO, C e SILVEIRA, Jose Luz, ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA DE SISTEMA COMPACTO DE COGERAÇÃO UTILIZANDO GÁS DE BIOMASSA. In: 8th LATIN AMERICAN CONGRESS:, 2009. 8th Latin-American Congress: Electricity Generation and Transmission. Guaratinguetá : Fundação para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 2009.
2. CORONADO, C ; J. A. Carvalho ; SILVEIRA, Jose Luz. ECOLOGICAL EFFICIENCY IN INTERNAL COMBUSTION ENGINES: A GASOLINE, ALCOHOL, DIESEL AND BIODIESEL ANALISYS. In: 12º Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences, 2008, BH. 12º Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences. BH : UFMG, 2008. v. 1. p. 1-10.
3. CORONADO, C ; Lucia Bollini Braga ; SILVEIRA, Jose Luz . CUSTOS E ESTADO DA ARTE DAS TECNOLOGIAS EM PILHAS A COMBUSTÍVEL COMERCIALMENTE DISPONÍVEIS NO MERCADO MUNDIAL. In: Iberoamerican Workshop on Hydrogen and Fuel Cell, 2008, Ubatuba - SP. UNINDU 2008 and Iberoamerican Workshop on Hydrogen and Fuel Cell. Taubate : UNITAU, 2008.
4. CORONADO. R. C; TUNA. C. E ; OKAWA. R. M ; SILVEIRA, Jose Luz . ANÁLISE TÉCNICA -ECONÔMICA DE UM SISTEMA DE COGERAÇÃO APLICADO A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE. In: 8vo Congreso Iberoamericano de Ingenieria Mecanica, 2007, Cuzco - Perú. CIBIM 8. Lima : PUCP, 2007. v. 1. p. 1-1.
5. CORONADO, Christian Jeremi Rodriguez ; SILVEIRA, Jose Luz ; J. A. Carvalho . BIODIESEL CO₂ EMISSIONS, A COMPARISON WITH THE MAIN FUELS IN THE BRAZILIAN MARKET ACCORDING TO THE NATIONAL VEHICLES FLEETS IN THE LAST FOUR YEARS. In: 19th International Congress of Mechanical Engineering, 2007, Brazilia - Brazil. COBEM 2007. São Paulo : ABCM, 2007. v. 1. p. 1-13.

6. CORONADO, Christian Jeremi Rodriguez ; SILVEIRA, Jose Luz ; J. A. Carvalho . REDUCTION OF CO2 EMISSION BY USE OF BIODIESEL IN BRAZILIAN CASE AND CO2 FROM AMAZON FOREST FIRE AREA. In: 2nd International Congress University- Industry Cooperation, 2007, Perugia - Italy. UNINDU 2007. Perugia - Italy : Perugia University, 2007. v. 1. p. 1-13.
7. Adriana Ap dos Santos Costal ; Cristiane Aparecida Martins ; Paulo Ewald ; CORONADO, Christian Jeremi Rodriguez ; SILVEIRA, Jose Luz . EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF SPRAYS CHARACTERISTICS USING GASOLINE-ETHANOL BLENDS AS FUEL FOR EMPLOYMENT WITH AERONAUTICAL ENGINES. In: 2nd International Congress University - Industry Cooperation, 2007, Perugia - Italy. UNINDU 2007. Perugia - Italy : Perugia University, 2007. v. 1. p. 1-13.
8. Pedro Osvaldo Prado ; SILVEIRA, Jose Luz ; Astorga. O.A. M ; CORONADO, Christian Jeremi Rodriguez . RENEWABLE ENERGY, GEOGRAPHIC INFORMATION SYSTEMS (G.I.S.) AND. In: 2nd International Congress University - Industry Cooperation, 2007, Perugia - Italy. UNINDU 2007. Perugia - Italy : Perugia University, 2007. v. 1. p. 1-13.
9. CORONADO, Christian Jeremi Rodriguez ; Celso E. Tuna ; Pedro Osvaldo Prado ; SILVEIRA, Jose Luz . Cogeneración Cualificada en Brasil, Un Análisis Técnico - Económico de un Sistema Cogenerador aplicado a la industria de Papel y Celulosa. In: VII Congreso Latinoamericano Generacion y Transporte de Energia Eléctrica, 2007, Valparaiso - Chile. Books of Abstracts and Proceedings of 7th Latin-American Congress: Electricity Generation. São Paulo : FDCT, 2007. v. 1. p. 1-10.
10. CORONADO, Christian Jeremi Rodriguez ; SILVEIRA, Jose Luz ; ARAUZO, Jesus Perez . Metodologia de Dimensionamento, Análise Energética e Seleção de Equipamentos de um gaseificador de Biomassa para o Acionamento de um Motor de Combustão Interna. In: 6to AGRENER - Biocombustíveis, 2006, Campinas. 6to AGRENER 2006 - Biocombustíveis. Campinas : Universidade de Campinas, 2006. v. 1.
11. CORONADO, Christian Jeremi Rodriguez ; SILVEIRA, Jose Luz . Metodología de dimensionamento e análise Técnico - Econômico de um gaseificador de biomassa para o acionamiento de um motor de combustão interna. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006, Santos. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Lorena - São Paulo : Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2006. v. 16.
12. CORONADO, Christian Jeremi Rodriguez ; SILVEIRA, Jose Luz ; ARAUZO, Jesus Perez . Constructive aspect and Economical study of a 100 kg/h downdraft biomass lignocelulosic gasifier. In: 11° Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences, 2006, Curitiba. ENCIT 2006 - Proceedings. SP : ABCM, 2006. v. 1. p. 1-1.
13. SILVEIRA, Jose Luz ; CORONADO, Christian Jeremi Rodriguez ; ARAUZO, Jesus . SCALE UP METHODOLOGY AND TECHNICAL ANALYSIS OF A BIOMASS GASIFIER FOR THE RUN OF A COGENERATION COMPACT SYSTEM. In: VI CLAGTEE. Congreso Latinoamericano de Generación y Transmisión de Energia Eléctrica, 2005, Mar del Plata - Argentina. SCALE UP METHODOLOGY AND

TECHNICAL ANALYSIS OF A BIOMASS GASIFIER FOR THE RUN OF A COGENERATION COMPACT SYSTEM. Mar del Plata : Universidad nacional del Mar del Plata, 2005. v. 1.

À meus pais pelo carinho e incentivo para concretizar este trabalho, e à minha irmã pelo carinho, amizade e preocupação que sempre tiveram por mim.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha família e meus amigos.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. José Luz Silveira* que jamais deixou de me incentivar, pela paciência e dedicação na conclusão deste trabalho.

Aos meus pais *Julian e Nilza*, que me incentivaram em tudo, proporcionando sempre amor, carinho e compreensão.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Rolando Zanzi da Universidade Politécnica de Estocolmo da Suécia (KTH) pela ajuda, amizade e acolhida durante minha estadia na Suécia.

Aos meus colegas e amigos da pós-graduação, Edgar, Ubiravam, Flavio, Carlos, Gretta, Juan, Elcimar, Juliana, Alexandre, pela amizade e momentos que passamos juntos.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa G.O.S.E, Lucia, Caetano, Marcio, Ronney, Alexandre, Rodolfo, Villela, Carlinhos, pela amizade e momentos gratos de pesquisa, trabalho e lazer que passamos juntos.

Aos funcionários da Pós-graduação e professores do DEN que sempre me auxiliaram quando precisei, em especial às secretária(o)s da pós-graduação Regina, Cristina e Sidnei; a secretaria do DEN, Luisa, pela dedicação e alegria no atendimento.

Este trabalho contou com apoio financeiro das seguintes entidades

- CAPES (BR) – Bolsa de nível doutorado.
- Bolsa de Estadia Linnaeus - Palme – Depto de Engenharia Química. Universidade Politécnica de Estocolmo – KTH (Royal Institute of Technology – Sweden)

Uma pessoa aprende a amar, não quando encontra a pessoa perfeita, mas sim quando aprende a crer na perfeição de uma pessoa imperfeita.

Anônimo.

CORONADO, C. J. R. **Análise Termoeconômica da Produção de Biodiesel: Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos.** 171f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

RESUMO

Na busca do desenvolvimento sustentável, tornou-se objetivo prioritário economizar energia e desenvolver tecnologias racionais para a sua geração, levando-se em consideração os efeitos relacionados ao meio ambiente. De outro lado, a escassez iminente de combustíveis fósseis tem exigido da humanidade uso racional de energia primária e, como consequência, novas plantas em versões tecnológicas mais desenvolvidas têm sido concebidas visando o aumento não somente da eficiência energética, mas também da eficiência exergética e ecológica. Neste sentido, o biodiesel aparece como um biocombustível biodegradável e ambientalmente correto, com propriedades similares ao diesel convencional, mas com um perfil de emissões de gases de efeito estufa muito baixo.

A proposta deste trabalho é efetuar análise termoeconômica da produção de biodiesel considerando as irreversibilidades em cada etapa da planta de produção de biodiesel, de modo a possibilitar à obtenção do custo real (custo termoeconômico em US\$/kWh e em R\$/l) de produção do biodiesel, e do principal subproduto gerado, a glicerina, incorporando o custo do CO₂ evitado (ganho como créditos do carbono). Adotando um preço de venda tanto para o biodiesel como para o subproduto (glicerina), é determinada a receita anual de uma planta com capacidade de produção de 8000 ton por ano de biodiesel, operando 8000 h/ano.

Compara-se emissões de poluentes dos principais combustíveis do mercado brasileiro com as emissões do biodiesel, utilizado na forma pura ou misturado em diferentes proporções com o diesel convencional (2%, 5%, e 20%, denominados B2,

B5 e B20, respectivamente) determinando dessa forma o CO_{2e} (CO_2 equivalente) emitido quando se utiliza biodiesel na frota veicular a diesel do Brasil.

É avaliado e quantificado também o impacto ambiental do uso de combustíveis fósseis usados em motores de combustão interna. Neste caso avalia-se: gasolina misturada com álcool anidro (etanol anidro), diesel convencional, biodiesel (na forma pura e/ou misturado com diesel) e gás natural. Determina-se a eficiência ecológica que depende do impacto ambiental causado pelas emissões de CO_2 , SO_2 , NO_x e material particulado.

PALAVRAS CHAVE: Biodiesel, exergia, termoeconomia, custo exergético, emissões de poluentes, eficiência ecológica.

CORONADO, C. J. R. **Thermoeconomical Analyses of a Biodiesel Production: Thecnical, Economical and Ecological Aspects.** 171f. Thesys (Doctorate in Mechanical Engineerig). – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

ABSTRACT

Energy saving technologies that do not harm the environment has become priority in the search of sustainable development. The shortage of fossil fuels required the rational use of primary energy and, as a result, new plants in most developed technology versions have been designed in order to increase not only the energy efficiency, but also the exergetic efficiency. Biodiesel is an oxygenated, renewable, biodegradable and environmentally friendly biofuel with flow and combustion properties similar to those of conventional diesel, but with lower emission profile. Thus, this fuel can be regarded as a substitute for mineral diesel with the advantage of reducing greenhouse gas emissions, because it is a renewable resource. Hence, the use of biodiesel is increasing as an attractive fuel due to the depleting fossil fuel resources and environmental degradation.

The proposal in this study is an exergetic analysis of biodiesel production and therefore by a thermoeconomics analysis. Taking into account all the irreversibilities in each stage of a biodiesel plant under consideration, it was possible to obtain the real cost (thermoeconomics cost) in US\$/kWh and/or R\$/l of the biodiesel. The main subproduct, glycerin, incorporates the cost of avoided CO₂ as carbon credits. On the other hand, adopting a sale price for both biodiesel and glycerin, it was possible to calculate the revenue of the total investment of a plant that produces 8000 tons per year of biodiesel (8000 h/year).

Also, this study will present the results of an investigation on the potentials of biodiesel as an alternative fuel and main substitute of diesel oil, comparing the CO₂

emissions of the main fuels in the Brazilian market with those of biodiesel, in pure form or blended in different proportions with diesel oil (2%, 5%, and 20%, called B2, B5, and B20, respectively) calculated in this way a decrease in tons of CO₂ into the atmosphere when using biodiesel in diesel vehicle fleet in Brazil.

Finally, this thesis evaluates and quantifies the environmental impact from the use of some renewable fuels and fossil fuels in internal combustion engines. The following fuels were evaluated: gasoline blended with anhydrous ethyl alcohol (anhydrous ethanol), conventional diesel fuel, biodiesel in pure form and blended with diesel fuel, and natural gas. For the case of biodiesel, its complete life cycle and the closed carbon cycle (photosynthesis) were considered. The ecological efficiency concept depends on the environmental impact caused by CO₂, SO₂, NO_x and particulate material (PM) emissions.

KEYWORDS: Biodiesel, exergy, thermoeconomic, exergetic cost, pollutant emissions, ecological efficiency.

INDICE

CAPITULO 1	25
INTRODUÇÃO.....	25
CAPITULO 2	28
HISTÓRICO.....	28
2.1 Biodiesel no mundo.....	30
2.2 Biodiesel no Brasil	35
CAPÍTULO 3	42
BIODIESEL: ASPECTOS GERAIS, CONCEITOS, CARACTERÍSTICAS E ANÁLISE DO CICLO DE VIDA.....	42
3.1 Definição	42
3.2 Matérias-primas.....	44
3.3 Vantagens e desvantagens do uso do biodiesel.....	49
3.4 Diferenças entre a rota etílica e metílica para a produção do biodiesel.....	57
CAPÍTULO 4	60
PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL – ALCOÓLISE.....	60
4.1 Histórico dos processos de produção do biodiesel.....	60
4.2 O processo passo a passo	65
4.3 Produção de biodiesel a partir de etanol em escala de laboratório - KTH.....	73
CAPITULO 5	80
EMISSÕES DO BIODIESEL E COMPARAÇÃO COM OS PRINCIPAIS COMBUSTIVEIS DO MERCADO BRASILEIRO	80
5.1 Emissões do biodiesel	80
5.2 Emissões de CO ₂ segundo o combustível	85
5.3 Ciclo do CO ₂ para o biodiesel	88
5.4 Emissões em toneladas de CO ₂ na frota veicular Brasileira	89
5.5 Emissões de CO ₂ para os últimos 5 anos na frota Brasileira diesel.....	91

5.6 Benefícios considerando a inserção de biodiesel no mercado de combustíveis Brasileiros.....	91
5.7 Comentários sobre emissões de CO ₂	93
CAPITULO 6	96
EFICIÊNCIA ECOLÓGICA EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA USANDO BIODIESEL.....	96
6.1 Introdução.....	96
6.2 O dióxido de carbono equivalente.....	97
6.3 Eficiência ecológica	98
6.5 Cálculo da eficiência ecológica.....	100
6.6 Resultados	100
CAPITULO 7	103
PRINCIPAIS CONCEITOS DA ANÁLISE EXERGÉTICA E A PLANTA DE BIODIESEL EM ESTUDO.....	103
7.1 Entropia	103
7.2 Historia da exergia	104
7.3 Exergia e estado de referência.....	105
7.4 Processos irreversíveis	110
7.5 Análise termoeconômica	111
7.6 Descrição da planta de biodiesel em estudo.....	113
CAPITULO 8	119
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA TERMoeconômica PARA A DETERMINAÇÃO DO CUSTO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL INCORPORANDO CRÉDITOS DE CARBONO.....	119
8.1 Identificações das funções do sistema.....	119
8.2 Cálculo das irreversibilidades da PPB	123
8.3 Construção do diagrama funcional termoeconômico.....	125
8.4 Determinação das expressões para as funções exergéticas	125
8.5 Principais custos de investimentos e manufatura da planta de produção de biodiesel em estudo	133
8.7 Créditos de carbono na produção de biodiesel ($C_{CO_2(C.C)}$).....	135

8.8 Custo de manufatura exergético	137
8.9 Cálculo da receita anual	149
CAPITULO 9	155
CONCLUSÕES	155
REFERÊNCIAS	158
ANEXOS	172

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: Principais processos de conversão de biomassa e matérias-primas dos biocombustíveis para automóveis.....	31
FIGURA 2.2: Produção de biodiesel a nível mundial.....	33
FIGURA 2.3: Futuro cenário do consumo mundial de combustíveis alternativos.....	37
FIGURA 2.4: Preço do barril do petróleo nos últimos 5 anos.....	37
FIGURA 2.5: Distribuição do mercado de combustíveis no Brasil.....	37
FIGURA 2.6 Produção de biodiesel - B100 por produtor - 2005-2009.....	40
FIGURA 2.7: Plantas de produção de biodiesel do Brasil em 2008.....	41
FIGURA 3.1: Rotas de conversão dos biocombustíveis.....	43
FIGURA 3.2: Produtividade dos óleos vegetais típicos do Brasil.....	45
FIGURA 3.3: Moléculas do metanol e etanol.....	58
FIGURA 4.1: Equação geral para transesterificação de triaglicérides.....	62
FIGURA 4.2: Transesterificação de um triglicerídeo com metanol.....	63
FIGURA 4.3: Esquema do processo produtivo de Biodiesel.....	66
FIGURA 4.4: Transesterificação em duas etapas.....	70
FIGURA 4.5: Transesterificação em duas etapas (rota etílica) - Influência da concentração do catalisador.....	72
FIGURA 4.6: Biodiesel feito a partir de óleo de canola, etanol e KOH (separação das fases)	77
FIGURA 4.7: Biodiesel feito a partir de óleo de fritura, etanol e KOH (separação das fases e lavagem)	79
FIGURA 5.1: Emissões gasosas na combustão de biodiesel como carburante. 100% é considerado o nível de emissões de óleo diesel.....	81
FIGURA 5.2: Curva de emissões de gases de exaustão de MCI usando biodiesel procedente de óleos vegetais.....	82
FIGURA 5.3: Curva de emissões de gases de exaustão de MCI usando biodiesel procedente de gordura de animais.....	82
FIGURA 5.4: Ciclo do CO ₂ para o diesel mineral.....	84
FIGURA 5.5: Ciclo do CO ₂ para o biodiesel.....	84

FIGURA 5.6: Emissões de CO ₂ segundo o combustível utilizado.....	89
FIGURA 5.7: Emissões de CO ₂ por veículo por ano.....	90
FIGURA 5.8: Emissões de CO ₂ segundo o tipo de combustível para os últimos cinco anos, frota veicular diesel – Brasil.....	92
FIGURA 5.9: Emissões de CO ₂ segundo o tipo de combustível.....	94
FIGURA 5.10: Diminuição das emissões de CO ₂ da frota veicular nacional em 2008, se fosse substituído o diesel por B5, B20 e B100 na matriz energética.....	94
FIGURA 6.1: Eficiência ecológica do Diesel, Gasolina, B20 e B100.....	101
FIGURA 6.2: Variação da Eficiência Ecológica em função do rendimento nos MCI.....	102
FIGURA 7.1: Diagrama do processo de produção de biodiesel a partir de óleo de canola.....	118
FIGURA 8.1: Diagrama físico da planta de produção de biodiesel.....	120
FIGURA 8.2: Diagrama funcional termoeconômico da planta.....	126
FIGURA 8.3: Modelo estrutural baseado nos custos para a planta de biodiesel.....	136
FIGURA 8.4: Custo de produção de biodiesel.....	142
FIGURA 8.5: Custo de produção da glicerina.....	142
FIGURA 8.6: Custo de manufatura exergético.....	143
FIGURA 8.7: Custo de produção de biodiesel variando o preço da ton de CO ₂	143
FIGURA 8.8: Custo de produção do biodiesel em função das horas de operação.....	144
FIGURA 8.9: Custo de produção da glicerina em função das horas de operação.....	145
FIGURA 8.10: Custo de manufatura exergético em função das horas de operação...	145
FIGURA 8.11: Custo de produção do biodiesel em função da capacidade da planta	146
FIGURA 8.12: Custo de produção da glicerina em função da capacidade da planta	147
FIGURA 8.13: Custo de manufatura exergético em função da capacidade da planta.....	147
FIGURA 8.14: Custo de produção do biodiesel variando a relação molar no processo.....	148
FIGURA 8.15: Custo de produção da glicerina variando a relação molar no processo.....	148

FIGURA 8.16: Custo de manufatura exergetico variando a relação molar no processo.....	149
FIGURA 8.17: Receita anual. $PV_{BIO} = 2,074$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 2,0$ R\$/kg (Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano).....	150
FIGURA 8.18: Receita anual. $PV_{BIO} = 2,13$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 2,0$ R\$/kg (Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano).....	151
FIGURA 8.19: Receita anual. $PV_{BIO} = 2,023$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 2,0$ R\$/kg (Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano).....	151
FIGURA 8.20: Receita anual. $PV_{BIO} = 2,074$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 2,5$ R\$/kg (Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano).....	152
FIGURA 8.21: Receita anual. $PV_{BIO} = 2,074$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 1,70$ R\$/kg (Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano).....	152
FIGURA 8.22: Receita anual. $PV_{BIO} = 2,194$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 0$ R\$/kg (Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano).....	153
FIGURA 8.23: Receita anual. $PV_{BIO} = 2,211$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 0$ R\$/kg (Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano).....	153
FIGURA 8.24: Receita anual. $PV_{BIO} = 2,246$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 0$ R\$/kg (Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano).....	154

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: Produção de biodiesel na União Européia (toneladas).....	33
TABELA 2.2: Cronograma da mistura do biodiesel e diesel convencional no Brasil.....	39
TABELA 3.1: Produção de biocombustíveis por ha (L e GJ).....	46
TABELA 3.2: Propriedades do biodiesel (produzido com metanol) a partir de distintos óleos vegetais.....	46
TABELA 3.3: Propriedades dos óleos vegetais em comparação com o diesel convencional.....	47
TABELA 3.4: Comparação entre o diesel convencional e biodiesel segundo a norma americana.....	48
TABELA 3.5: Biodegradabilidade do petróleo e outros biocombustíveis.....	50
TABELA 3.6: Comparação das propriedades químicas e o poder calorífico do biodiesel e diesel convencional.....	57
TABELA 3.7: Vantagens e desvantagens do uso do metanol.....	59
TABELA 3.8: Vantagens e desvantagens do uso do etanol.....	59
TABELA 4.1: Resultados da transesterificação do óleo de canola	75
TABELA 4.2: Principais propriedades do biodiesel a partir de óleo de canola e etanol	76
TABELA 4.3: Principais propriedades do biodiesel a partir de óleo de fritura e Etanol	78
TABELA 5.1: Emissões mássicas de motores diesel usando misturas de biodiesel (relativas ao diesel convencional).....	83
TABELA 5.2: Peso molecular e fórmula química do biodiesel (óleo de soja).....	87
TABELA 5.3: Frota veicular a diesel no Brasil nos últimos quatro anos.....	91
TABELA 5.4: Número de veículos por tipo de combustível – 2008.....	93
TABELA 5.5: Emissões de CO ₂ da Frota veicular nacional produzida em 2008 segundo o tipo de combustível.....	93
TABELA 6.1: Características de combustíveis virtuais.....	98

TABELA 6.2: Comparação dos resultados das emissões.....	100
TABELA 7.1: Principais propriedades do fluxo em cada etapa do processo.....	117
TABELA 8.1: Exergia química das principais substâncias do processo. Relação Molar 6 : 1. Temperatura 60 °C e Pressão de 400 kPa.....	121
TABELA 8.2: Frações mássicas (%) dos fluxos em cada unidade da planta. Relação molar 6 : 1. Temperatura 60 °C e Pressão de 400 kPa.....	122
TABELA 8.3: Irreversibilidades do sistema. Relação molar 6 :1. Temperatura 60 °C e Pressão de 400 kPa.....	123
TABELA 8.4: Irreversibilidades do processo para diferentes relações molares e temperaturas de reação. Pressão de reação = 400 Pa.....	124
TABELA 8.5: Características termodinâmicas da planta de produção de biodiesel. Relação molar 6 : 1. Temperatura de reação, 60 °C e Pressão de reação, 400 kPa.....	127
TABELA 8.6: Valores dos fluxos exergéticos associados ao sistema (kW), Relação Molar 6 :1. Temperatura 60 °C e Pressão de 400 kPa.....	132
TABELA 8.7: Custo dos equipamentos e custo capital total de investimento da planta em estudo. 8000 ton/ano.....	134
TABELA 8.8: Custos de insumo e operacionais 8000 ton/ano.....	136
TABELA 8.9: Custo do biodiesel e da glicerina produzida. Massa específica do biodiesel (0,878 kg/l). Cotação 1US\$ = 1,73 R\$.....	141

LISTA DE SIMBOLOS

ΔT	- Variação de temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
ΔP	- Variação de pressão [kPa]
Π_g	- Indicador de poluição (kg/kg combustível)
ε	- Eficiência ecológica [%]
α	- Excesso de ar
η	- Eficiência do motor
ρ	- Massa específica [kg/m^3]
φ	- Relação de exergia química
€	- Euro (moeda oficial da Comunidade Européia)
Atm	- Pressão (1 Atmosfera = 1,01325 bar = 0,101 MPa)
b_i	- Exergia química [kW]
C_{AC}	- Custos auxiliares [US\$]
C_{BIO}	- Custo do Biodiesel produzido [US\$/kg], [US\$/kWh]
C_{BM}	- Custo total do módulo simples [US\$]
$C_{CAT.INS}$	- Custo do catalisador [US\$]
C_{CF}	- Valor de contingência [US\$]
C_{FC}	- Custo capital fixo [US\$]
C_{GLI}	- Custo da glicerina produzida [US\$/kg], [US\$/kWh]
Ch	- Química (chemical)
CH_4	- Metano
$C_{MET.INS}$	- Custo do metanol como insumo [US\$/ano]
CM_{ex}	- Custo de manufatura exergético [US\$/h]
CO	- Monóxido de Carbono
$C_{O.M.A}$	- Custo de operação, manutenção e administrativo [US\$/ano]
CO_2	- Dióxido de Carbono
$(\text{CO}_2)_e$	- Dióxido de carbono equivalente [kg/MJ]
$C_{\text{CO}_2(\text{C.C})}$	- Custo do CO_2 como Crédito de Carbono [US\$]
$C_{OLEO.INS}$	- Custo do óleo vegetal como insumo [US\$/ano]

C_p	- Calor específico a pressão constante (kJ / kg K)
CST	- Viscosidade, Centistoke
C_{TC}	- Custo Total de Investimento [US\$]
C_{TM}	- Custo total do modulo [US\$]
C_v	- Custo do vapor consumido no processo [US\$]
C_{EL}	- Custo da energia elétrica consumida no processo [US\$]
C_{UTIL}	- Custo das utilidades (eletricidade e vapor) [US\$]
Ex	- Exergia total [kW]
Ex	- Exergia específica [kJ/kg]
F	- Fator de anuidade [1/ano]
G	- Grama
Gmol	- Grama mol
H	- Horas de operação no ano [h/ano]
H	- Entalpia específica [kJ/kg]
H_2	- Hidrogênio
Ha	- Hectare
I	- Irreversibilidade [kW]
I_{BIO}	- Investimento da planta de biodiesel [US\$]
I_{GLI}	- Investimento da produção de glicerina [US\$]
K	- Período de amortização [anos]
KOH	- Hidróxido de potásio
M	- Vazão mássica [kg/s]
Mtep	- Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
N_2	- Nitrogênio
NaOH	- Hidróxido de sodio
NC	- Número de cetano
N_i	- Fração molar da i-éssima substância
NO_x	- Óxidos de nitrogênio
O_2	- Oxigênio
PCI	- Poder calorífico inferior (Q_i) [kJ/kg]

PCS	- Poder calorífico superior [kJ/kg]
PV_{BIO}	- Preço de venda do biodiesel [US\$/kg]
PV_{GLI}	- Preço de venda da glicerina [US\$/kg] [R\$/kg]
R	- Taxa anual de juros, %
R	- Constante universal dos gases [8,31 J/mol.K]
R\$	- Reais Brasileiros
Ver	- Reversível
S	- Entropia específica [kJ/kg.K]
S	- Entropia [kJ]
s_0	- Entropia específica (referência) [kJ/kg. K]
SO_2	- Dióxido de enxofre
Tep	- Tonelada equivalente de petróleo
Tm	- Termodinâmica
T_0	- Temperatura ambiente [K]
Ton	- Toneladas
US\$	- Dólares americanos
V_e	- Velocidade [m/s]
V	- Volume específico [m ³ /kg]
W	- Trabalho [kJ]
Y	- Função exergética em base incremental [kW]
$Y_{i,j}$	- j-ésima entrada à i-ésima unidade [kW]
$Y_{i,k}$	- k-ésima saída da i-ésima unidade [kW]
Z_0	- Altura [m]

LISTA DE SIGLAS

ANFAVEA	- Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores (Brasil)
ANP	- Agência Nacional do Petróleo
ASTM	- American Society for Testing and Materials
CME	- Custo de Manufatura Exergético
COMGAS	- Companhia Supridora de Gás para o Estado de São Paulo
DENATRAN	- Departamento Nacional de Transito
FFA	- Free Fatty Acids (Ácidos graxos livres)
ID	- Ignition Delay (atraso de ignição)
IEA	- Agência Internacional de Energia (International Energy Agency)
MCI	- Motor de Combustão Interna
MP	- Material particulado
PPB	- Planta de Produção de Biodiesel

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

Consideram-se biocombustíveis aquelas substâncias líquidas ou gasosas que tenham sido criadas a partir dos produtos orgânicos naturais não fósseis, de origem vegetal ou animal, e que possam ser utilizados principalmente em motores de combustão interna (ciclo Diesel ou ciclo Otto), mas também em caldeiras e turbinas a gás.

Dentro desta classificação, o biodiesel, um produto para o qual historicamente a primeira patente é brasileira, se apresenta como o mais promissor e com grande possibilidade de otimização na sua produção, seja mediante a rota metálica ou na rota etélica. O biodiesel é o biocombustível usado para substituir o diesel convencional, tendo como finalidade, a redução da emissão de gases efeito estufa provenientes da queima em motores diesel e como reserva estratégica de energia ante uma futura escassez, esgotamento e/ou disputa das principais reservas internacionais do petróleo, cumprindo o mesmo papel que o etanol, no caso do Brasil nas décadas de 1970 e 1980.

Neste trabalho são apresentados no capítulo 2 os antecedentes históricos e tecnológicos em nível mundial e Brasileiro que levaram à criação, utilização e produção deste biocombustível, antigamente nomeado no Brasil como Pro-Diesel. [PARENTE, 2003]

No capítulo 3 são apresentados os aspectos gerais da produção de biodiesel, rotas químicas para sua produção e, especificamente, a reação de transesterificação como principal método para converter os óleos (refinados e/ou de fritura incluindo as gorduras animais) em biodiesel.

Posteriormente, no capítulo 4, são mostrados os principais equipamentos, processos e reações de uma planta industrial de biodiesel, utilizando tanto o metanol

como o etanol, em uma ou duas etapas, a fim de se conseguir uma melhor eficiência química de conversão dos triglicerídeos em biodiesel.

No capítulo 5 apresentam-se os primeiros resultados dos benefícios do uso de biodiesel como combustível alternativo em comparação com o diesel convencional. Apresenta-se ainda uma comparação das emissões de CO₂ dos principais combustíveis existentes no mercado brasileiro e as emissões do biodiesel puro e misturado em diferentes concentrações com o diesel convencional. Os resultados comprovam uma redução no nível de emissões de CO₂ na atmosfera no caso de substituir o diesel com biodiesel.

No capítulo 6 se avalia e se quantifica o impacto ambiental proveniente da queima de combustíveis renováveis e não renováveis em motores de combustão interna. Os seguintes combustíveis foram investigados: gás natural, gasolina misturada com álcool, diesel convencional, biodiesel e diesel misturado com biodiesel. O conceito de eficiência ecológica avalia o impacto ambiental causado pelas emissões do CO₂, SO₂, NO_x e material particulado (MP).

No capítulo 7, é apresentado o princípio da Segunda Lei da Termodinâmica, revisando o conceito de entropia e o cálculo de exergia física e química. Uma análise energética (Primeira Lei da Termodinâmica) tem como objetivo reduzir a perda de energia e melhorar a recuperação do calor; já uma análise exergética (Segunda Lei da Termodinâmica) supera as limitações da Primeira Lei e indica claramente a localização da degradação de energia num determinado processo, permitindo assim quantificar as reais perdas do sistema (irreversibilidades).

No capítulo 8 é efetuada a análise termoeconômica da produção de biodiesel, determinando os níveis de irreversibilidade presentes em cada etapa de uma planta de produção de biodiesel. As variáveis que influenciam direta ou indiretamente neste custo termoeconômico final incluem: produção total anual de biodiesel, horas de operação, custo exergético de manufatura, relação molar na reação de

transesterificação e, temperatura e pressão de reação no processo. Adotando um preço de venda tanto para o biodiesel como para o subproduto (glicerina) foi calculada a receita anual do total do investimento em uma planta com capacidade de produzir 8000 ton por ano de biodiesel, evidenciado a sua variação com o aumento ou diminuição do preço de venda no mercado brasileiro.

Finalmente, no capítulo 9, são apresentadas as principais conclusões, entre as quais: emissões de poluentes, considerando o uso do biodiesel nos motores de combustão interna na frota veicular brasileira, eficiência ecológica, tanto do biodiesel puro como do misturado com diesel convencional em MCI, e, principalmente, os resultados da análise termoeconômica da produção de biodiesel, incorporando os custos dos créditos de carbono ganhos pelo CO₂ que se “deixa de emitir” pela produção e uso deste biocombustível no parque automotor Brasileiro.

Em resumo, os principais objetivos deste trabalho são resumidos em três pontos, sendo que o ultimo é o principal tema de pesquisa e a principal contribuição da tese:

- Cálculo das emissões de biodiesel em MCI para a frota interna Brasil nos últimos cinco anos.
- Cálculo da eficiência ecológica usando biodiesel em MCI.
- Desenvolvimento de uma metodologia termoeconômica para a determinação do custo de manufatura exergético, custo da produção de biodiesel e glicerina incorporando créditos de carbono e receita anual de uma planta de produção de biodiesel com capacidade de 8000 ton/ano.

CAPITULO 2

HISTÓRICO

O biodiesel tem sido mais atrativo recentemente devido aos seus benefícios ambientais e ao fato de se originar de recursos renováveis, como, por exemplo, óleos vegetais e gordura de animais. Este biocombustível é biodegradável, não tóxico, e possui baixos níveis de emissões, tornando-o ambientalmente correto. O biodiesel pode ser produzido por uma grande variedade de matérias-primas que incluem a maioria dos óleos vegetais (por exemplo, óleo de soja, caroço de algodão, palma, amendoim, canola (colza), girassol, açafrão, etc) e gorduras de origem animal (sebo), bem como óleos vegetais de descarte (por exemplo, óleos usados em frituras). No entanto, o seu elevado custo que tem sido compensado, em muitos países, por legislações específicas, marcos regulatórios ou subsídios na forma de isenção fiscal, é um dos principais obstáculos para a sua comercialização.

Há mais de 100 anos, Rudolf Diesel inventou o motor que leva o seu nome, e este funcionou com diversos combustíveis, como, por exemplo, pó de carvão suspenso em água, óleo mineral pesado e óleos vegetais [SHAY, 1993]. Os primeiros ensaios foram catastróficos; entretanto, na Exposição Mundial de Paris, em 1900, um total de cinco motores diesel foram demonstrados, sendo que pelo menos um dos motores foram alimentados com óleo de amendoim [DIESEL. E, 1937], [KNOTHE *et al*, 2006].

O motor que operou com óleo de amendoim em Paris foi construído especificamente para este combustível, o que não é coerente com as afirmações encontradas no livro de Diesel e na literatura científica da época. Além disso, ambos textos descrevem a hipótese de que não foi R. Diesel quem conduziu os experimentos e nem foi ele quem concebeu a idéia de empregar óleos vegetais para os motores. De acordo com Diesel, a idéia do uso de óleo de amendoim partiu do Governo Francês [DIESEL, 1912], [DIESEL, 1913], [KNOTHE *et al*, 2006].

Em 1911, Rudolph Diesel disse: *“O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderia ajudar consideravelmente no desenvolvimento da agricultura dos países que usarem estes óleos. Isto parece um sonho futuro, mas posso predizer com certeza absoluta que esse modo de emprego do motor diesel pode, em um dado tempo, adquirir uma grande importância”*. Por outro lado, em 1912 ele disse: *“o uso de óleos vegetais como combustível para motores é visto como insignificante hoje em dia, mas estes óleos podem chegar a serem tão importantes como o petróleo e o carvão de hoje em dia”*. [AGARWAL, 2007]

Por outro lado, no livro *“O surgimento das máquinas Diesel”*, no primeiro capítulo, Diesel escreve: *“Estudei se não seria possível realizar uma isoterma na prática (com referência ao ciclo de Carnot) e, naquele momento, eu desafiei a mim mesmo. Aquilo ainda não era uma invenção, nem mesmo uma idéia que a justificasse, mas dali em diante, o desejo de realizar idealmente o processo de Carnot determinou a minha existência. Eu deixei a escola, uni-me ao lado mais prático das coisas e tive que buscar a concretização de meu objetivo vital, pois aquele pensamento me acompanhava constantemente”* [DIESEL, 1913], [KNOTHE *et al*, 2006].

No parágrafo anterior, R. Diesel claramente demonstra que ele iniciou o desenvolvimento do motor diesel através de um ponto de vista termodinâmico. O objetivo residia no desenvolvimento de uma máquina eficiente. Portanto, a afirmação comumente encontrada hoje em dia de que R. Diesel desenvolveu “sua” máquina para utilizar óleo vegetal é incorreta. [KNOTHE *et al*, 2006].

Rudolf Diesel morreu inesperadamente em 1913, e seu motor foi capitalizado pela indústria do petróleo que criou um combustível sujo e viscoso, mais barato que os outros combustíveis, que foi chamado “diesel”, e que, com o tempo, fez a mídia se esquecer dos óleos vegetais como combustível.

Hoje os óleos vegetais utilizados na fabricação do biodiesel provêm das colheitas agrícolas que utilizam técnicas de cultivo convencionais. Estes cultivos energéticos

supõem um desenvolvimento agrícola alternativo, favorecendo o desenvolvimento da população no âmbito rural, mantendo os níveis de renda e fomentando a criação de indústrias agrárias. Geralmente, fatores como a geografia, clima e economia local determinam quais óleos vegetais apresentam maior interesse e melhor potencial para a produção de biodiesel.

Como se mostra na Fig. 2.1, a tecnologia de fabricação do biodiesel a partir de óleos vegetais está bastante desenvolvida, podendo inclusive ser obtido a partir de óleos vegetais reciclados, o que implica em um benefício para o meio ambiente pela transformação de resíduo contaminante em um combustível com propriedades similares ao diesel convencional.

2.1 BIODIESEL NO MUNDO

Nos anos 30 do século passado, o governo francês incentivou pesquisas com combustíveis alternativos, como por exemplo, o óleo de amendoim, a fim de conseguir a independência energética. Em plena Segunda Guerra Mundial, o combustível de origem vegetal foi utilizado extensamente em diversos países como China, Índia e Bélgica. Entre 1941 e 1942, existia uma linha de ônibus entre Bruxelas e Louvain que utilizava combustível elaborado a partir de óleo de palma [KNOTHE, 2001].

A Segunda Guerra Mundial provocou escassez dos combustíveis fósseis e estimulou a procura de combustíveis alternativos. O rápido desenvolvimento dos combustíveis de origem vegetal acabou sendo abandonado em vista de que o fornecimento do petróleo foi normalizado no final da guerra, o que teve como consequência uma abundância do petróleo importado, em especial do Oriente Médio, a preços muito acessíveis. Desta maneira, a idéia de utilização de combustíveis alternativos foi sendo dissipada.

A maioria dos processos de produção foi desenvolvida por volta de 1940 e são descritos por uma série de patentes, como, por exemplo, a E.I. Dupont e Colgate-

Palmolive-Peet [BRADSHAW, 1942]. O objetivo original dessas duas patentes era desenvolver métodos simplificados para usar glicerol durante a produção de sabão. O glicerol foi também necessário em tempos de guerra para a produção de explosivos. [BRADSHAW, 1944] e [DREGER, 1945].

No início dos anos 90, começou na Europa o processo de industrialização do biodiesel, apesar de, em 1980, ter sido depositada uma patente brasileira (PI 8007957) para a produção do combustível. Ainda assim, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel puro e misturado com diesel foi, e até o momento continua sendo, o continente europeu.

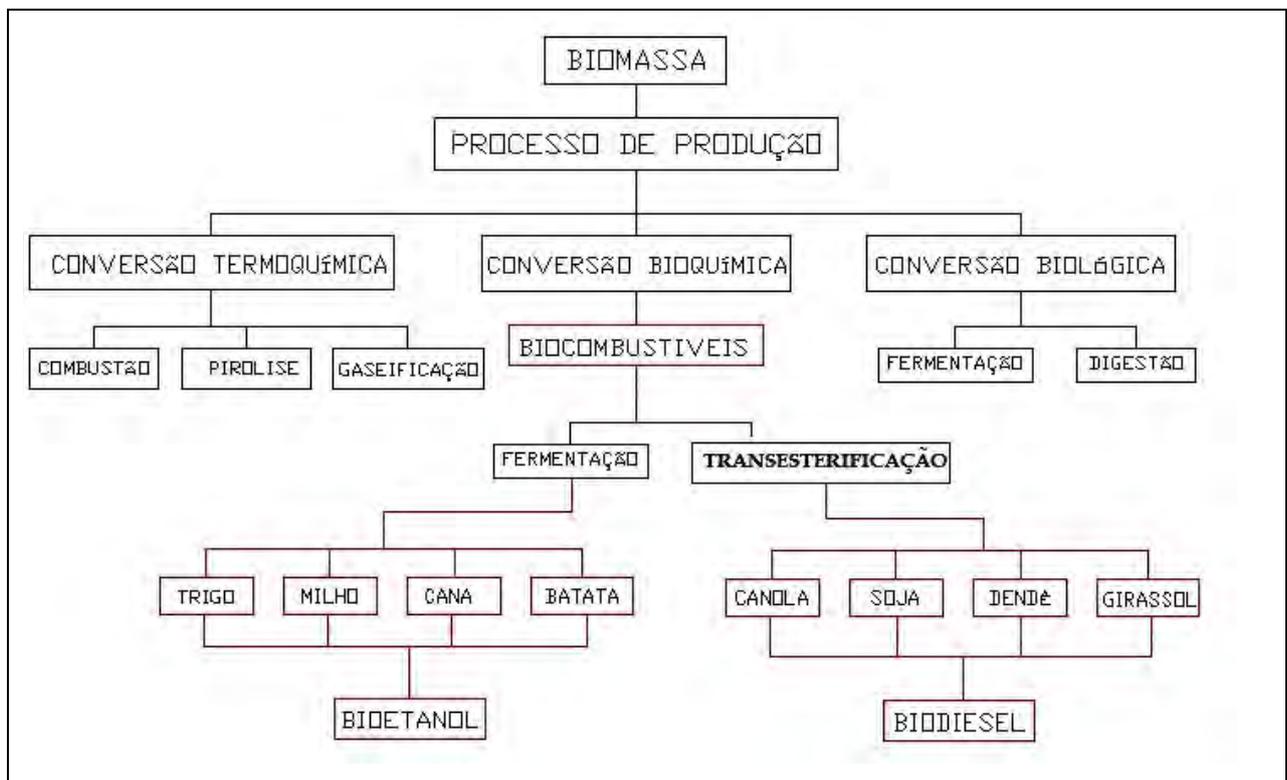


Figura 2.1. Principais processos de conversão de biomassa e matérias-primas dos biocombustíveis para automóveis. Adaptado de Dermibas (2007).

Por muito tempo, as refinarias de petróleo da Europa vêm procurando a eliminação do enxofre no diesel convencional. É de conhecimento que a lubricidade do diesel sem enxofre diminui muito e uma possível correção é feita adicionando

biodiesel, devido ao fato de que este possui uma lubricidade muito elevada [LIMA, 2005], [VAN GERPEN, 2005].

O biodiesel vem sendo extensamente utilizado na Alemanha e na França, que aproveitam os excedentes de óleo de canola para sua produção. Essa cultura teve forte expansão como consequência da Política Agrícola Comum, de 1991. O objetivo dessa política foi eliminar o excesso de produção de óleos comestíveis, sem eliminar os subsídios concedidos aos agricultores. Como consequência, as áreas que superavam os limites estabelecidos na legislação foram dedicadas a culturas não alimentícias, de forma a não perder o direito de receber os subsídios. A Europa é o maior produtor do biodiesel do mundo. A produção europeia total em 2004 foi em torno de 1700 milhões de litros, com Alemanha, França e Itália como produtores mais importantes, seguidos pela República Tcheca e Áustria, com produção também destacável. Em 2006, a produção mundial de biodiesel foi de aproximadamente 6800 milhões de litros. Em 2007, a produção europeia foi de 6400 milhões de litros e a produção americana foi de 1700 milhões de litros. Já em 2008, a produção europeia foi de 8800 milhões de litros e a produção americana foi de 2600 milhões de litros. Na Fig. 2.2 apresenta-se um resumo da produção Europeia e Americana de biodiesel, a Tab. 2.1 apresenta um resumo da produção Europeia. [National Biodiesel Board, 2009], [European Biodiesel Board, 2009]

2.1.1 Alemanha

Este país estabeleceu um programa agressivo de produção de biodiesel a partir da canola, liderando a produção e o consumo do produto com uma demanda superior a 2 bilhões de litros em 2006. As primeiras experiências se iniciaram há mais de 20 anos. Hoje em dia, os postos de combustíveis desse país vendem biodiesel puro, também chamado B100.

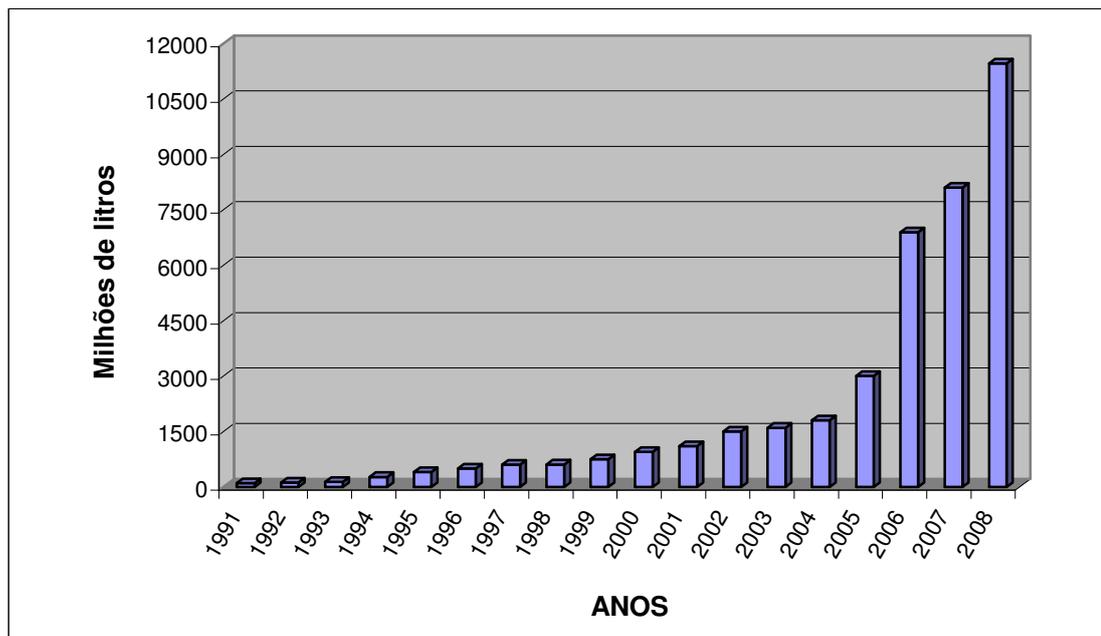


Figura 2.2. Produção mundial de Biodiesel. [National Biodiesel Board, 2009],
[European Biodiesel Board, 2009]

Tabela 2.1. Produção de biodiesel na União Européia (toneladas). [BENDZ, 2005],
[European Biodiesel Board, 2009]

Pais	2003	2004	2008
Alemanha	715.000	1 088.000	2819000
França	357.000	502.000	1815000
Itália	273.000	419.000	595000
República Checa	70.000	47.000	104000
Dinamarca	41.000	44.000	231000*
Áustria	32.000	100.000	213000
Reino Unido	9.000	15.000	192000
Espanha	6.000	70.000	207000
Polónia	-	1.200	275000
Hungria	-	2.000	105000
TOTAL	1 504.000	2 296.200	7755000

* Dinamarca + Suécia

A maior fábrica do mundo, a empresa americana ADM, fica em Hamburgo, com uma capacidade de produção de 600 milhões de litros por ano [Rev. EXAME, 2007].

A Alemanha conta com uma rede de mais de 1000 postos de venda de biodiesel. Grande parte dos usuários mistura em diversas proporções o biodiesel com o diesel convencional. O biodiesel é comercializado a baixo preço, como consequência da isenção de tributos em toda linha de produção [CIRCE, 2005].

2.1.2 França

Com uma capacidade de produção de 460 mil toneladas ao ano [European Biodiesel Board, 2009], a França é atualmente o segundo maior produtor europeu do biodiesel; as motivações e sistemas dos seus produtos são semelhantes aos da Alemanha. O combustível é fornecido já misturado nos postos de combustíveis numa proporção de 5% de biodiesel, cujo nome em francês é DIESTER.

Com a finalidade de disseminar e avaliar os efeitos positivos do biodiesel misturados ao diesel convencional nos centros urbanos e, em especial, para transportes coletivos, uma associação de municípios franceses foi criada, “Clube de Villes”, para avaliar a qualidade de emissões veiculares. Atualmente, todos os ônibus urbanos franceses consomem Diester, em uma proporção de 30% de biodiesel na mistura com diesel convencional. [PARENTE, 2003]

2.1.3 Estados Unidos

O programa Americano de biodiesel está baseado em pequenos produtores e o grande incentivo para o uso deste biocombustível é a qualidade e a preservação do meio ambiente. Os Estados Unidos estão se preparando para o uso deste biocombustível, especialmente nas grandes cidades. Em 2008, a produção aproximada de biodiesel foi de 700 milhões de galões (2650 milhões de litros). [LIMA, 2005], [National Biodiesel Board, 2009].

Nos Estados Unidos, o programa de biocombustíveis vem se desenvolvendo com relativa intensidade desde a primeira crise de petróleo de 1973. Em princípio teve maior ênfase a utilização de álcool etílico produzido a partir de milho, com a finalidade de misturá-lo com a gasolina. Desde o final dos anos 90, um programa de fomento do uso de biodiesel, que se obtém a partir de soja e canola, vem se desenvolvendo.

Os padrões do biodiesel nos EUA são determinados e fixados pela norma ASTM D-6751. A política da produção e utilização do biodiesel é gerenciada pela National Biodiesel Board. A porcentagem que tem tido maior aceitação entre os consumidores é a mistura B20, ou seja, 20% de biodiesel no diesel convencional. [N.B.F, 2007].

2.1.4 Outros Países

Países que já utilizam em escala comercial o biodiesel, além dos citados, são Austrália, Bélgica, Canadá, Espanha, Estônia, França, Itália, Índia, Malásia, Reino Unido, Republica Checa, Tailândia e Taiwan [National Biodiesel Board, 2009]. Um dos motivos é a necessidade de reduzir a dependência do petróleo, cujas grandes reservas estão localizadas em regiões politicamente complicadas; outro fator é o aumento das pressões ambientais, a necessidade de substituir os combustíveis fósseis pelos renováveis, muito menos poluentes.

2.2 BIODIESEL NO BRASIL

O Brasil apresenta condições invejáveis para se tornar um grande fornecedor mundial de biodiesel, por tratar-se do único país do mundo onde ainda existem grandes territórios agriculturáveis disponíveis e também pelas condições climáticas favoráveis. Além disso, é o país que possui maior experiência como produtor de combustível renovável. Sua capacidade atual de produção de álcool anidro (etanol) tem sido foco de interesse nos Estados Unidos. O Brasil, na safra de cana de açúcar de 2007/2008,

produziu uma média de 22,5 bilhões de litros de etanol. O ano passado, a produção de etanol anidro e hidratado chegou a 27,1 bilhões de litros [ANP, 2009].

Desde a década de 1920, o Instituto Nacional de Tecnologia – INT já estudava e experimentava combustíveis alternativos e renováveis. Nos anos 70, por meio do INT, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT e da Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira – CEPLAC, foram desenvolvidos projetos utilizando óleos vegetais como combustível. Nessa década, a Universidade de Ceará – UFC teve como objetivo desenvolver novas fontes alternativas de energia. Foi assim que os seus experimentos acabaram por descobrir um novo combustível proveniente de óleos vegetais e com propriedades muito semelhantes ao diesel convencional. Expedito Parente é autor da patente PI 8007957, que é a primeira patente em nível mundial para a produção de biodiesel e de querosene vegetal para aviação, mas infelizmente esta patente entrou em domínio público, pelo tempo [LIMA, 2005].

Em 30 de outubro de 1980, no Centro de Convenções de Fortaleza se anunciou o descobrimento do PRODIESEL (hoje em dia conhecido como BIODIESEL), nome que surgiu tendo como base o sucedido programa PROALCOOL [PARENTE, 2003].

Entre 1981 e 1982, cerca de 300 mil litros de PRODIESEL (biodiesel) foram enviados para fabricantes de motores Diesel. Utilizaram-se diversas matérias-primas para a produção do diesel vegetal, como por exemplo: óleo de soja, de babaçu, de amendoim, de algodão, de canola, de girassol, de dendê, entre outros. Nesta mesma década, a diminuição dos preços do petróleo e o desinteresse da PETROBRAS causaram paralisações da produção experimental até o final da década de 1990. Com novos estudos experimentais, novas formulações químicas e pressões ambientais cada vez mais incisivas no meio político, a produção de biodiesel começou a ressurgir. A Fig. 2.3 mostra o cenário mundial de consumo de combustíveis alternativos [ADEEB, 2004] e a Fig. 2.4 apresenta a evolução do preço do barril de petróleo nos últimos 5 anos. Nos últimos anos, o preço do barril de petróleo alcançou níveis históricos, chegando a 143 US\$ em junho de 2008 e diminuindo a 71 US\$ em outubro de 2009

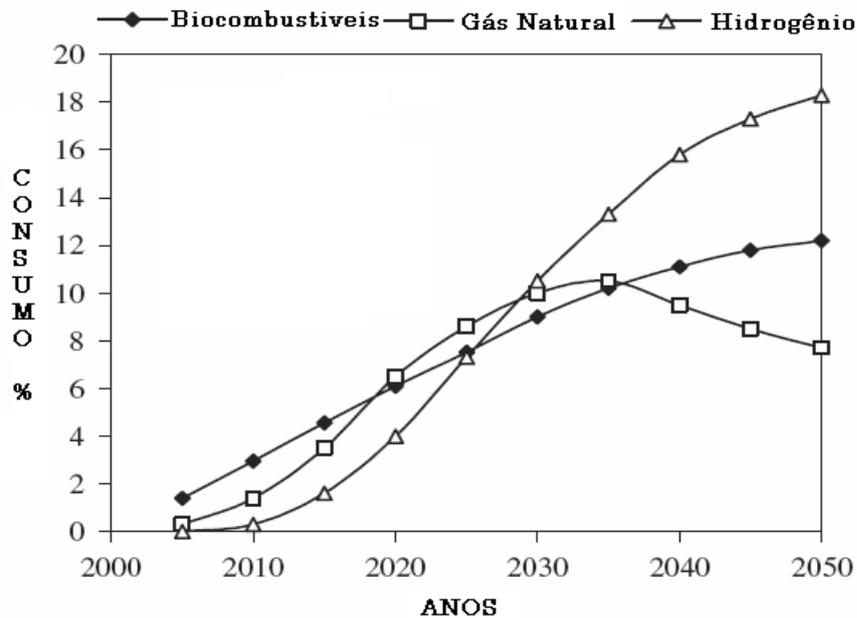


Figura. 2.3. Futuro cenário do consumo mundial de combustíveis alternativos [ADEEB, 2004].



Figura 2.4. Preço do Barril do Petróleo nos últimos 5 anos (Preço cotado em Outubro de 2009, www.uol.com.br)

Em outubro de 2002, o Ministério de Ciências e Tecnologia – MCT lançou o programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel –

PROBIODIESEL. Este programa teve por finalidade desenvolver as tecnologias de produção e o mercado de consumo de biocombustíveis, assim como estabelecer uma Rede Brasileira de Biodiesel que pudesse organizar as ações de especialistas e entidades responsáveis para o desenvolvimento deste setor [ARANDA, 2004], [LIMA, 2005].

No ano 2003, o Ministério de Minas e Energia – MME criou o programa Combustível Verde – Biodiesel, estabelecendo como meta uma produção de 1,5 milhões de toneladas de biodiesel, destinado ao mercado interno e exportação [GRANDO, 2003].

Em 2004, foi criado um programa federal que estabeleceu a obrigação de misturar pelo menos 2% do biodiesel ao diesel convencional em todo o Brasil, a partir de 1° de Janeiro de 2008. A mistura obrigatória subirá para 5% em 2013, o que deverá gerar uma demanda anual de 2 bilhões de litros de biodiesel. [ANP, 2009]) (Vide cronograma na Tab. 2.2).

No mercado brasileiro de combustíveis, tem-se uma grande representação do petróleo e os seus derivados. O óleo diesel é responsável por pelo menos 36 % do total. A Fig. 2.5 mostra a produção dos principais combustíveis no Brasil em 2008. Com a obrigatoriedade da adição de biodiesel, na proporção de 2% em volume ao diesel, criou-se uma demanda nacional de cerca 840 milhões de litros ao ano de biodiesel, considerando a demanda de diesel na magnitude de 40 bilhões de litros ao ano em 2006 [ANP, 2009]. A partir de 01/08/2009, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 4% em volume, conforme Portaria ANP nº 24 de 28/07/2009. Em março de 2005, a distribuidora mineira de combustíveis AleSat foi a primeira no Brasil a vender biodiesel no seus postos de combustíveis. AleSat com uma rede de 1100 postos aproximadamente, faturou em 2006 cerca de 5,4 bilhões de reais [Rev. EXAME, 2007].

Tabela 2.2. Cronograma da mistura do biodiesel ao diesel convencional no Brasil.
[ANP, 2009]

ANO	Até 2005	2008	2009	2010
Combustível	B2 (opcional)	B3 (Obrigatoria) B4 (Opcional)	B4 (Obrigatoria) B5 (Opcional)	B5 (Obrigatoria)

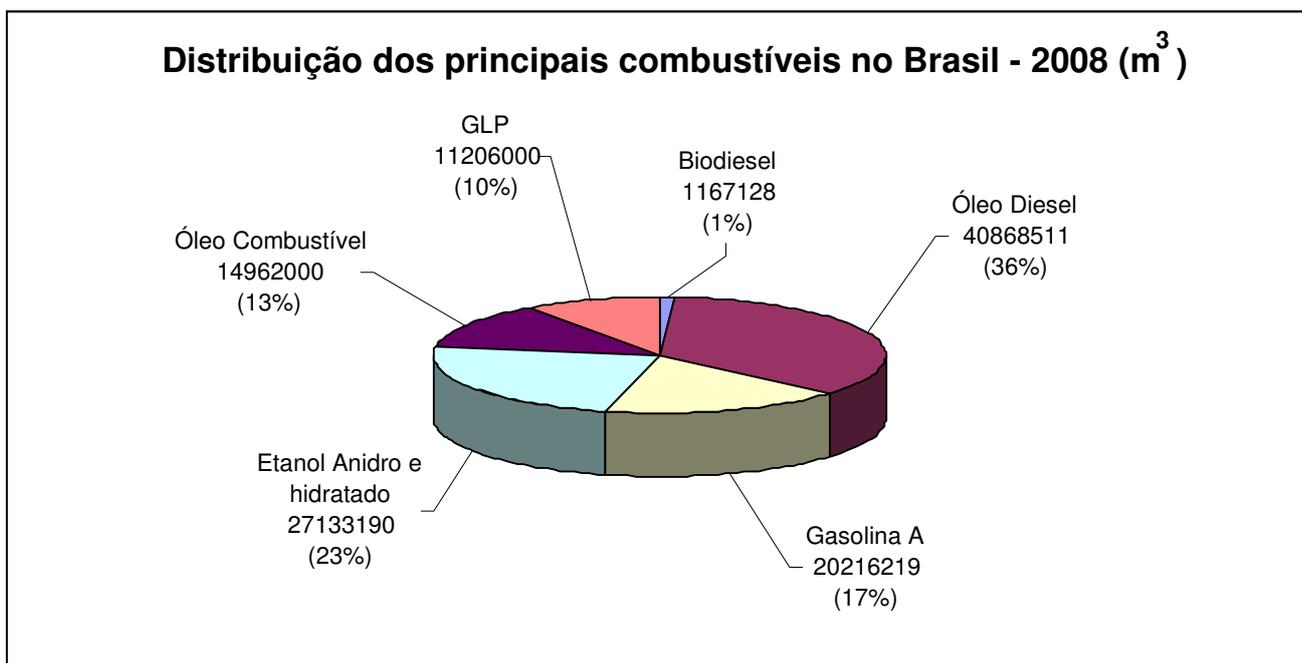


Figura. 2.5. Distribuição dos principais combustíveis no Brasil. [Agencia Nacional de Petróleo, 2009]

Nos últimos anos, o biodiesel no Brasil saiu da fase experimental e se transformou em um potencial mercado energético com grandes expectativas para continuar crescendo; a prova deste crescimento está no aumento dos investimentos para este setor. De acordo com a Associação de Produtores de Biodiesel, os investimentos em novas usinas passaram dos 100 milhões de reais em 2005 para 600 milhões em 2006. Em 2007, o setor fechou os investimentos em aproximadamente 1,2 bilhões de reais. A Petrobrás, que nunca entrou na produção de álcool, anunciou que, até 2011, quer ser líder na produção de biodiesel no país e aprovou a construção de

mais 3 fábricas (Minas Gerais, Bahia e Ceará), com um custo total de 180 milhões de reais.

Até o final de 2007, havia aproximadamente 30 fábricas de biodiesel em funcionamento, com uma previsão na capacidade de produção superior a 1.220 milhões de litros e um investimento, neste setor, que alcançou 1200 milhões de reais. A Fig. 2.6 apresenta a produção de biodiesel - B100 no Brasil por produtor e a Fig. 2.7 apresenta a infra-estrutura da produção de biodiesel do Brasil em 2008. Em agosto de 2008, o governo realizou dois leilões de biodiesel. Ao todo, foram negociados 330 milhões de litros de combustível que foram entregues entre outubro e dezembro do mesmo ano. Os leilões têm ajudado a cumprir a regra, segundo a qual todo o diesel comum vendido no Brasil terá que conter 4% de biodiesel [Rev. Biodiesel (Jul), 2008].

Por último, pode-se comentar que o Brasil ocupa uma posição de destaque na produção e exportação de óleos vegetais, mostrando o seu grande potencial para se converter em produtor e consumidor de biodiesel, com uma grande variedade de óleos, devido à grande variedade de vegetais disponíveis nas diversas regiões do país.

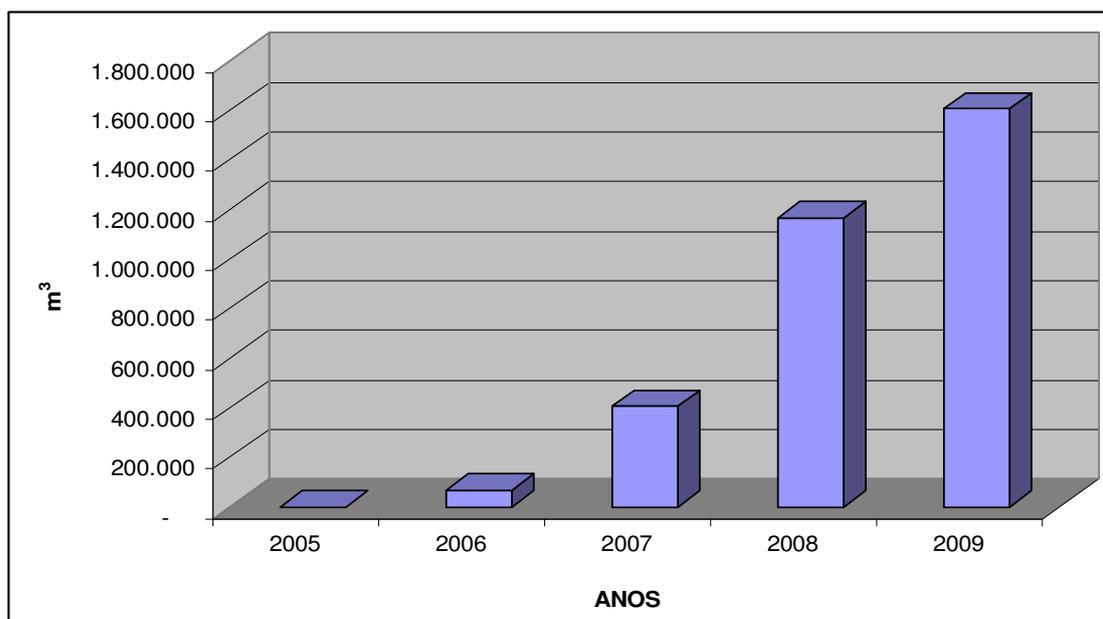


Figura 2.6. Produção de biodiesel - B100 entre 2005 e 2009 (m³). [ANP, 2009]

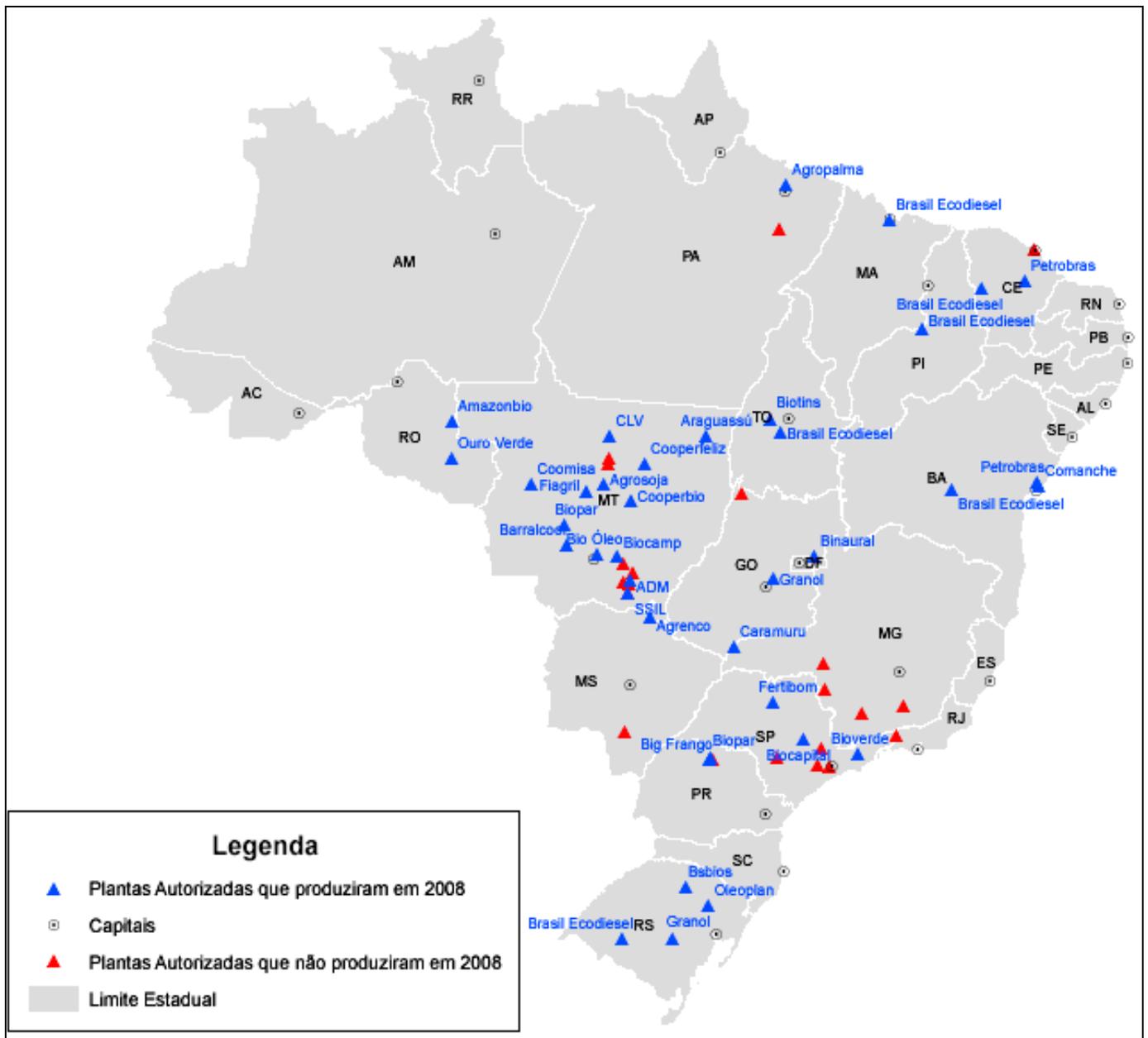


Figura 2.7. Plantas de produção de biodiesel do Brasil em 2008 [ANP, 2009].

CAPÍTULO 3

BIODIESEL: ASPECTOS GERAIS, CONCEITOS, CARACTERÍSTICAS E ANÁLISE DO CICLO DE VIDA

Os primeiros experimentos no uso direto de óleo vegetal como combustível para motor diesel demonstraram um comportamento aceitável durante um curto período de funcionamento. No entanto, o uso contínuo de óleo vegetal apresenta alguns inconvenientes a médio e longo prazo, como por exemplo:

- Reduz a potência do motor, já que possui um poder calorífico ligeiramente baixo.
- Os gases de combustão apresentam problemas de polimerização e craqueamento.
- O seu uso apresenta uma série de problemas técnicos no motor devido a uma combustão incompleta, deteriorização do óleo vegetal, elevada viscosidade, baixa volatilidade e formação de depósitos na câmara de combustão e válvulas, diminuindo o torque do motor.

Na Fig. 3.1 apresenta-se uma visão global das rotas de conversão dos biocombustíveis.

3.1. DEFINIÇÃO

Walton (1939) recomendou que para se obter uma elevada qualidade dos combustíveis derivados de óleos vegetais, deveria ser academicamente necessário quebrar os seus enlaces éster-gliceridos e utilizar diretamente os ácidos graxos remanescentes. Esta afirmação é relevante devido à recomendação de que o glicerol deveria ser eliminado do combustível, tanto é que nenhuma recomendação foi colocada aos ésteres.

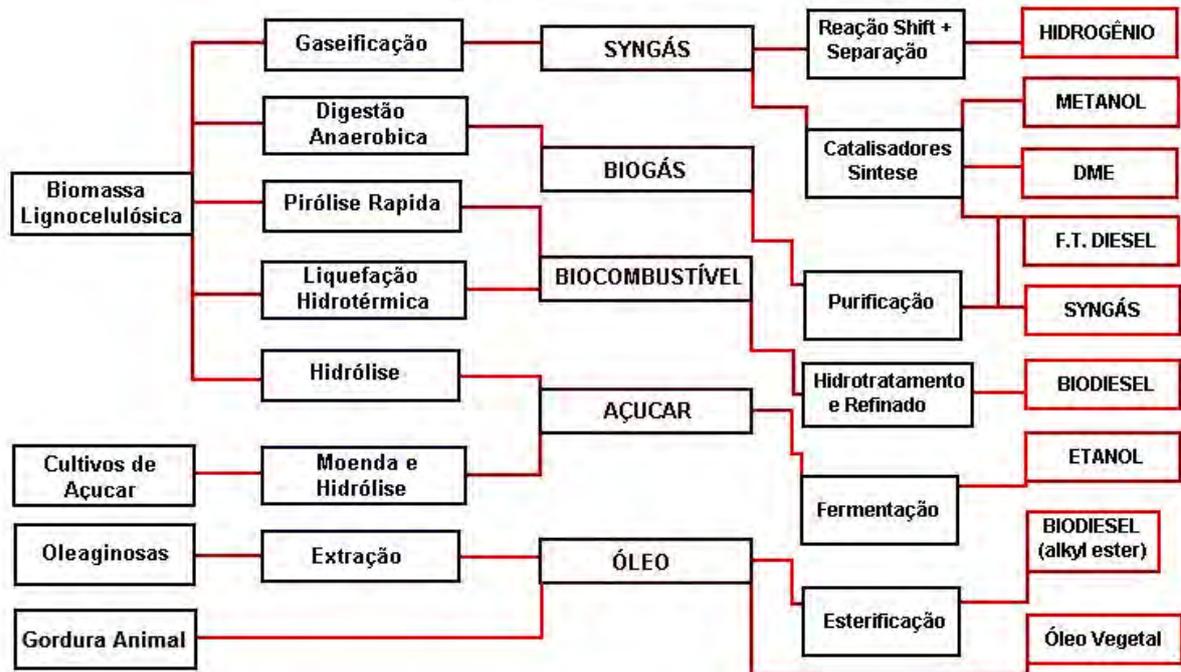


Figura 3.1. Rotas de conversão dos Biocombustíveis. [HAMELINCK *et al*, 2004]

O termo biodiesel engloba diferentes tipos de produtos, que poderiam ser utilizados como combustíveis alternativos do diesel [CIRCE, 2005], por exemplo:

- Óleos vegetais;
- Óleos vegetais misturados com diesel convencional em proporções variáveis;
- Óleos vegetais misturados com solventes: microemulsões;
- Produtos resultantes da pirólise de óleos vegetais;
- Ésteres metílicos ou etílicos preparados a partir de óleos vegetais ou graxas animais;
- Ésteres metílicos ou etílicos preparados a partir de óleos vegetais ou graxas animais misturados com diesel convencional em proporções variáveis.

No entanto, o termo biodiesel se refere aos “ésteres metílicos ou etílicos obtidos por transesterificação de óleos vegetais e/ou de gorduras de animais que podem ser utilizados puros ou misturados em qualquer proporção com o diesel convencional”. [AGARWAL, 2007]

A definição para o biodiesel proposta pela norma ASTM é a seguinte: ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de lipídios renováveis, como por exemplo: óleos vegetais ou gordura de animais; os quais se empregam nos motores de ignição por compressão (motores diesel) ou em caldeiras de aquecimento”. A norma Americana para a produção de Biodiesel é a ASTM D6751 (2006) e a norma Européia é a UNE-EN 14214(2003).

3.2. MATÉRIAS-PRIMAS

3.2.1 O óleo vegetal

Qualquer lipídeo de origem animal ou vegetal pode ser considerado adequado para a produção de Biodiesel, mas as matérias-primas mais típicas para a produção de Biodiesel são os óleos vegetais refinados. Tem-se mais de 350 cultivos de oleaginosas identificadas, das quais somente soja, palma, girassol, cártamo (safflower), semente de algodão, canola, e amendoim são considerados como combustíveis alternativos potenciais para uso em motores diesel. [GOERIG *et al*, 1982; PRYOR *et al*, 1982].

A escolha do tipo de óleo depende da disponibilidade local e da viabilidade econômica correspondente. Nos Estados Unidos predomina a produção com óleo de soja e de gorduras animais [JEWET, 2003]; o óleo de dendê predomina nos países tropicais [SII *et al*, 1995] [MASJUKI E SAPUAN, 1995] e o óleo de canola e girassol predominam no continente europeu [HAROLD, 1997]; já no caso da Índia e do sudeste asiático, a árvore de jathrofa é usada como fonte importante de produção de biodiesel [DERMIRBAS, 2007]. Subsídios governamentais podem favorecer uma matéria-prima em relação a outra. Nos Estados Unidos favorecem o uso de óleo de soja refinado como matéria prima, já no caso do Brasil, embora seja o segundo maior produto mundial de soja, o governo local tem se empenhado em promover a produção de biodiesel de óleo de mamona (até o ano passado) e dendê, pois o mercado de óleo de soja já está bem estabelecido e o aproveitamento do primeiro poderá facilitar a geração de renda nas regiões mais pobres do país, onde a soja não pode ser cultivada.

[KNOTHE *et al.*, 2006]. Não obstante, o óleo de mamona está sendo tema de várias discussões em todo o Brasil, devido à Resolução nº7 de 19 de março 2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, de que não é tecnicamente possível atingir a especificação exigida para o biodiesel apenas com este óleo, devido ao fato de que é considerado viscoso demais, precisando de aditivos como o óleo de soja ou girassol para ser utilizado nos tanques.

O MME diz que o nível de viscosidade exigido pela portaria da ANP realmente é mais difícil de ser atingido com o uso da mamoma pura, mas o processo industrial de fabricação deste biocombustível pode ser modificado para resolver o problema. [Rev. Biodeisel, Julho 2008]. A Fig. 3.2. mostra a produtividade dos óleos vegetais típicos do Brasil e a Tab. 3.1 ilustra a variedade de biocombustíveis em termos de produção por hectare e os hectares necessários para a produção de uma tonelada equivalente de petróleo (tep). A Tab. 3.3 mostra em detalhe as propriedades dos óleos vegetais em comparação com o diesel convencional.

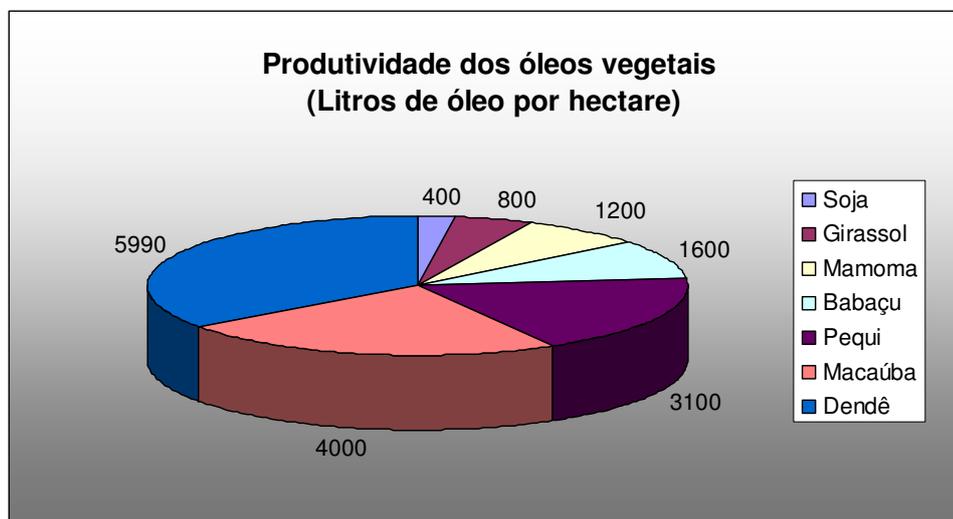


Figura 3.2. Produtividade dos oleos vegetais típicos do Brasil.

[Rev Biodiesel, 2008]

Em geral, o biodiesel apresenta um poder calorífico ligeiramente inferior ao diesel convencional. Sua viscosidade cinemática se encontra entre 1,9 e 6,0 cSt. No

entanto, este parâmetro não difere muito do diesel (1,3 – 4,1 cSt). Sua densidade é de aproximadamente 0,878 kg/l a 15°C, e o seu ponto de fulgor chega a passar os 130 °C, (a diferença do combustível diesel, cujo ponto de fulgor é de apenas 60 – 80 °C). Por outro lado, possui um número de cetano ligeiramente maior ao do diesel e seu poder de lubrificação é o dobro do mesmo. Para maiores detalhes destes e outros valores vide as Tabs. 3.2, 3.3 e 3.4.

Tabela 3.1. Produção de biocombustíveis por ha (L e GJ) e as necessidades correspondentes de terra em ha/tep. Adaptado de Rev. Biodiesel (Julho), 2008

Biocombustíveis	L/ha	GJ/ha	ha por 1 tep
Biodiesel de girassol	1 000	36	1,17
Biodiesel de soja	500 – 700	18 – 25	2,35 – 1,67
Biodiesel de óleo de canola	1 200	42	1
Etanol de trigo	2 500	53 – 84	0,79 – 0,50
Etanol de milho	3 100	63 – 76	0,66 – 0,55
Etanol de açúcar de beterraba	5 500	117	0,36
Etanol de cana de açúcar	5 300 – 6 500	110 - 140	0,38 – 0,30

Tabela 3.2. Propriedades do Biodiesel (produzido com metanol) a partir de distintos óleos vegetais [SRIVASTABA , 2000]

Propriedades	Amendoim	Soja	Palma	Girassol	Linhaça	Canola
Viscosidade Cinemática, (cS) 37,8 °C	4.9	4.5	5.7	4.6	3.59 ^a	5,5
Número de Cetano	54	45	62	49	52	-
PCI (MJ/kg)	33.6	33.5	33.5	33.5	35.3	34
Ponto de Cristalização (°C)	5	1	13	1	-	-
Ponto de Fluidez (°C)	-	-7	-	-	-15	-
Ponto de Fulgor (°C)	176	178	164	183	172	174
Densidade (g/ml)	0.883	0.885	0.88	0.86	0.874	0,880
Resíduos de carvão (wt%)	-	1.74	-	-	1.83	-

^a 40 °C

Tabela 3.3. Propriedades dos óleos vegetais em comparação com o diesel convencional. Adaptado de Srivastaba (2000) e B.H.U.G, (2006)

	Viscosidade Cinemática (mm ² /s) (40°C)	Nº de Cetano	PCI (MJ/kg)	Ponto de Cristalização (°C)	Ponto de Fluidez (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Densidade (kg/l)	Resíduos de Carvão (wt%)	Cinzas (wt%)	Enxofre (wt%)
Milho	34.9	37.60	39.50	-1.1	-40.0	277	0.9095	0.24	0.010	0.01
Semente de Algodão	33.5	41.8	39.5	1.7	-15.0	234	0.9148	0.24	0.010	0.01
Linhaça	22.2	34.6	39.3	1.7	-15.0	241	0.9236	0.22	<0.01	0.01
Amendoim	39.6	41.8	49.8	12.8	-6.7	271	0.9026	0.24	0.005	0.01
Semente de Canola	37.0	37.6	39.7	-3.9	-31.7	246	0.9115	0.30	0.054	0.01
Cártamo	31.3	41.3	39.5	18.3	-6.7	260	0.9144	0.25	0.006	0.01
Ajonjolí	35.5	40.2	39.3	-3.9	-9.4	260	0.9133	0.25	<0.01	0.01
Soja	32.6	37.9	39.6	-3.9	-12.2	254	0.9138	0.27	<0.01	0.01
Girassol	33.9	37.1	39.6	7.2	-15.0	274	0.9161	0.23	<0.01	0.01
Palma	39.6	42.0	-	31.0	-	267	0.9180	-	-	-
DIESEL	1.9 – 4.1	40 a 55	42.286 ^a	-15.0 a 5.0	-35.0 a –	60 a 80	0.85	-	-	0.05
				15.0						max

^a Balanço Energético Nacional 2006

Tabela 3.4. Comparação entre o diesel convencional e biodiesel (metanol) segundo a norma americana. [B.H.U.G, 2008]

PROPRIEDADES	DIESEL	BIODIESEL
Norma	ASTM D975	ASTM D6751
PCI (BTU/Gal) [kJ/m³]	129050 [35,968]	118170 [32,935]
Viscosidade Cinemática a 40 °C [cS]	1,3 a 4,1	4 a 6
Densidade (lb/gal) [kg/l] 15 °C	7,079 [0,847]	7,328 [0,878]
Sedimentos de Água (% vol)	0.05 max	0.05 max
Carvão, wt %	87	77
Hidrogênio, wt %	13	12
Oxigênio, por dif. wt %	0	11
Enxofre, wt %	0,0015 max	0 a 0,0024
Ponto de ebulição (°C)	180 a 340	315 a 350
Ponto de fulgor (°C)	60 a 80	100 a 170
Ponto de Cristalização (°C)	-35 a 5	-3 a 15
Ponto de Fluidez (°C)	-35 a -15	-5 a 10
Número de Cetano	40 a 55	48 - 65
Lubricidade SLBOCLE, gramas	2000 a 5000	> 7000

3.2.2 O álcool reagente

Cadeias curtas de alcoóis como o metanol, etanol e butanol, são freqüentemente empregadas como reagentes. A utilização do tipo de álcool depende do custo e do desempenho que possa oferecer ao processo [ENCINAR *et al*, 2007]. O metanol é de longe o mais barato dos alcoóis; nos Estados Unidos, o metanol é 50% mais barato que o etanol (de milho), seu competidor mais próximo. Em algumas regiões, como no Brasil, a disponibilidade de matéria-prima e a tecnologia permitem a produção economicamente viável de etanol (de cana) por processos fermentativos, resultando num produto que é mais barato que o metanol. Aqui no Brasil, o biodiesel obtido da

rota etílica é um produto em potencial. Outros alcoóis usados na fabricação de biodiesel são o propanol, butanol e o amil-alcohol. [KNOTHE *et al*, 2006].

3.2.3 Os catalisadores

Os catalisadores mais conhecidos e que poderiam ser utilizados na produção de biodiesel via método de transesterificação são os hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de sódio, NaOH e hidróxido de potássio, KOH) e os alcóxidos metálicos (metilatos de sódio, chamados também metóxidos de sódio) (NaOCH_3) e metilatos de potássio (chamados também metóxidos de potássio) (KOCH_3), ambos (hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos) são conhecidos como “catalisadores alcalinos”. Podem ser usados, também, outros alcóxidos como os etóxidos, propóxidos e os butóxidos. O hidróxido de potássio é mais caro que o de sódio, mas, no entanto, tem a vantagem de ser utilizado como fertilizante (efluente final do processo) quando é utilizado como catalisador na transesterificação para produzir biodiesel. O efluente deste processo pode apresentar um valor econômico como fertilizante, pelo seu conteúdo em potássio. O hidróxido de sódio é mais utilizado nos Estados Unidos, já o hidróxido de potássio é mais utilizado na Europa. [MARKOLWITZ, 2004]

3.3. VANTAGENS E DESVANTAGENS DO USO DO BIODIESEL

O biodiesel apresenta inúmeras vantagens sobre o diesel convencional. Por essa razão, o biodiesel se apresenta como um sério competidor no mercado energético, considerando os benefícios ecológicos que representa o seu uso. Pode-se citar as seguintes vantagens:

- O biodiesel é o único combustível alternativo renovável que pode se usar diretamente em qualquer motor diesel, sem a necessidade de realizar qualquer tipo de modificação no motor.
- É biodegradável (98% em 21 dias), degrada quatro vezes mais rápido que o diesel convencional, pois o seu conteúdo de oxigênio melhora o processo de

biodegradação [DEMIRBAS, 2007]; não é tóxico e tem um ponto de inflamação (*flash point*) de aproximadamente 150 °C frente aos 64 °C do diesel convencional. Esta temperatura faz do biodiesel mais seguro no manuseio e transporte. [B.H.U.G, 2008].

- Em ambientes aquáticos depois de 28 dias todo o biodiesel é biodegradado entre 77 e 89% enquanto o diesel é biodegradado somente 18%. [ZHANG. X *et al*, 1996]. As enzimas responsáveis pelas reações de deshidrogenização / oxidação que ocorrem no processo de degradação reconhecem os átomos de oxigênio e reagem com eles. [ZHANG *et al*, 1998]. A capacidade dos solos contaminados com Biodiesel promove a restauração e germinação de sementes no máximo em 4 a 6 semanas. [KNOTHE *et al*, 2006]. Na Tab. 3.5 apresenta-se a biodegradabilidade do petróleo e outros bicompostíveis.

Tabela 3.5. Biodegradabilidade do petróleo e outros bicompostíveis. [ZHANG *et al*, 1998]

Combustível	Degradação em 28 dias (%)
Gasolina (91 octanos)	28
Petróleo residual (Bunker)	11
Óleo diesel	20
Óleo de canola refinado	78
Óleo de soja refinado	76
Metil Éster – Biodiesel (soja)	88
Metil Éster – Biodiesel (girassol)	90

- Não possui enxofre, além de ser praticamente isento de cloro, diminuindo assim o risco de envenenamento dos catalisadores oxidantes utilizados no escapamento dos veículos. [BARNWALL, 2005]

- Possui um elevado poder lubrificante e protege ao motor. Quando se mistura biodiesel numa quantidade entre 1 e 2 %, pode-se reformar o diesel convencional, o qual possui baixas propriedades lubrificantes; por exemplo, o diesel com ultra-baixo conteúdo de enxofre pode ser convertido num combustível de grande poder lubrificante. [VAN GERPEN, 2005].
- O número de cetano tende a ser mais alto, portanto, o processo de arranque do motor é mais suave.
- O biodiesel conte 11% em peso de oxigênio. A presença do oxigênio na formula molecular do Biodiesel melhora o processo de combustão na câmara devido ao incremento da homogeneidade do oxigênio com o combustível durante a combustão [DEMIRBAS, 2007], o que contribui para obter uma combustão mais completa e com menos emissões de poluentes. [SHEEHAN, 1998]
- Se usado KOH (hidróxido de potássio) como catalisador, o resíduo pode ser utilizado como fertilizante nos campos de cultivo. Economicamente, a produção de biodiesel pode ter benefícios indiretos procedentes da venda dos produtos secundários obtidos no processo de transesterificação, depois da purificação da fase aquosa (glicerina, ácidos graxos e outras partes residuais). [KNHOTE, 2006]
- Como principal subproduto, se obtém a “glicerina”, a qual, uma vez purificada, tem diversas aplicações na indústria: cosmética, farmacêutica, uso em rações de animais, processos de fermentação, processos da fabricação de plásticos, obtenção de poliglicerídeos, etc. Na maioria dos casos, a venda deste subproduto, pode chegar a cobrir os custos operacionais de uma planta de produção de Biodiesel. [KNHOTE, 2006]

- O biodiesel se apresenta como a opção mais econômica dos combustíveis alternativos, por outro lado, o setor mais beneficiado na produção e uso do biodiesel é o setor agrícola, já que pode manter o nível de ocupação / emprego rural e permitir obter um rendimento econômico para as terras de cultivo. [CIRCE, 2005]
- O biodiesel reduz a dependência dos países ao petróleo importado, sobretudo o petróleo importado de regiões politicamente instáveis. [Rev. EXAME, 2007]
- A vantagem principal, em termos ambientais, de se utilizar biodiesel como combustível do transporte rodoviário, é que se reduzem significativamente as emissões de gases de efeito estufa em comparação com o emprego do diesel convencional. A utilização do Biodiesel puro 100% (B100) (o que é bastante difícil) reduzirá as emissões totais de CO₂, quando do uso de diesel. Isso será visto com mais detalhe nos próximos capítulos.

Apesar das numerosas vantagens apresentadas até o momento, existe uma série de inconvenientes. Alguns dos inconvenientes são:

- O principal problema é o maior custo de produção, chegando a ser, em algumas situações, até 2 ou 3 vezes superior ao diesel convencional. A matéria-prima que é utilizada para sua elaboração (óleos vegetais) representa o maior obstáculo em termos econômicos, perto de 80% do custo total de operação de uma planta de biodiesel. O problema pode se resolver com o uso de óleos vegetais residuais (óleos de fritura, por exemplo), eliminando os custos de produção do óleo vegetal virgem; outra alternativa seria eliminar os impostos ou favorecer economicamente as empresas produtoras de biodiesel (subsídio do governo). [DEMIRBAS, 2007], [MA E HANNA, 1999], [ZHANG *et al*, 2003]
- O seu poder dissolvente o faz incompatível com uma série de plásticos e elementos derivados da borracha natural. [B.H.U.G, 2006]

- O poder calorífico do biodiesel é ligeiramente inferior 10% ao do diesel convencional.
- O consumo de biodiesel num MCI é aproximadamente 15% superior ao de diesel convencional, com o mesmo número de horas de funcionamento, isto é devido ao menor poder calorífico inferior implicando em menor potência do motor. [AGARWAL, 2007].
- O biodiesel apresenta baixa estabilidade na oxidação e o seu armazenamento não é recomendável por períodos acima dos seis meses. Geralmente, fatores como a presença de ar, elevadas temperaturas ou a presença de metais, antioxidantes, peróxidos, assim como o material o qual é feito o tanque de armazenamento, facilitam a oxidação. [KNOTHE, 2005]. Algumas experiências de armazenagem de longa duração (dois anos) para o biodiesel demonstraram uma elevação do índice de acidez, do índice de peróxidos e da densidade e ao contrário diminui o PCI. [THOMPSON *et al*, 1998].
- O arranque do motor em climas frios é um dos problemas mais freqüentes. Isto se deve ao fato de que a que em baixas temperaturas as substâncias glicéridas (mono, di e triglicéridos) se apresentam em estado sólido, provocando um aumento da perda de carga no filtro de combustível e, por outro lado, em baixas temperaturas, a viscosidade dos ésteres aumenta, dificultando ainda mais a circulação do combustível. [CIRCE, 2005]
- O biodiesel é muito susceptível a ser contaminado. Entre os possíveis poluidores do biodiesel se encontram a água, a glicerina, os glicéridos não reagidos (mono, di e triglicéridos), matéria insaponificável, ácidos graxos livres e sabões.

No entanto, estes inconvenientes se compensam com o efeito positivo sobre o meio ambiente.

3.3.1. PRINCIPAIS PROPRIEDADES PARA A COMPARAÇÃO ENTRE O BIODIESEL E O DIESEL

a. NUMERO DE CETANO (NC)

O número de cetano é o principal indicador adimensional da qualidade de um combustível em motores diesel e relaciona-se com a qualidade de ignição. Geralmente um composto que tem um elevado número de octano tende a ter um baixo número de cetano e vice-versa. O número de cetano no combustível atua no tempo de atraso da ignição - ID (ignition delay time), ou seja, o tempo que transcorre entre a injeção do combustível dentro do cilindro e o começo da combustão no mesmo. Menores ID implicam que o combustível tem elevado número de cetano e vice-versa. [KNOTHE, 2005] [SALA, 1994]

A escala do cetano varia entre 15 e 100 ($15 < NC < 100$). Segundo a norma internacional ASTM D975, o diesel convencional requer um mínimo número de cetano de 40, entanto que a norma para o biodiesel indica um mínimo de 47 (ASTM D6751) ou 51 (Norma Européia EN 14214). [FREEDMAN *et al*, 1990]

Para o diesel convencional elevados NC implicam numa redução dos óxidos de nitrogênio (NO_x) dos gases de exaustão do motor [LADOMMATOS *et al*, 1996]. Apesar do elevado NC dos compostos graxos, as emissões de NO_x usualmente se incrementam levemente quando se opera um motor diesel com biodiesel [McCORMICK, 2001]. A relação entre o NC e os gases de exaustão dos motores é complicada por muitos fatores, incluindo o nível de desenvolvimento tecnológico do motor. [MASON *et al*, 2001] [SOBOTOWSKI *et al*, 2001]

A escala do cetano explica porque os ésteres de ácidos graxos alquílicos (biodiesel) são apropriados para o diesel convencional. A razão é a longa cadeia de hidrocarbonetos nestes ésteres e a cadeia de alcanos, tais como o hexadecano, o qual implica em mais elevado número de cetano. O biodiesel produzido com matérias-

primas saturadas (aumento do tamanho da cadeia, ou seja, unidades repetitivas contínuas de CH₂) apresenta NC mais elevado do que aqueles produzidos com matérias-primas menos saturadas. [KNOTHE *et al*, 1997].

b. VISCOSIDADE

Como já mencionado, a transesterificação demonstrou ser o método mais eficiente para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais. Quanto mais elevada a viscosidade, maior é a tendência do combustível causar problemas na atomização e formação de depósitos (resíduos) no motor. A viscosidade afeta também na atomização do combustível injetado na câmara de combustão. A viscosidade de um óleo transesterificado como o biodiesel, é mais baixa em magnitude do que em óleo vegetal sem transesterificar. [KNOTHE e DUNN, 2001]. A faixa de viscosidade característica do biodiesel ultrapassa a faixa do combustível diesel, no entanto, alguns tipos de biodiesel têm viscosidade abaixo do limite.

A elevada viscosidade dos óleos vegetais utilizados como combustível propiciou que fossem em boa parte abandonados como combustíveis alternativos ao diesel convencional. A viscosidade cinemática tem sido incluída nas normas de produção de biodiesel (1,9 – 6.0 mm²/s na norma ASTM D6751 e 3.5 – 5.0 mm²/s na norma EN 14214). A viscosidade se incrementa com o número de átomos de carbono e com o incremento do grau de saturação. A viscosidade do biodiesel feito a partir do processo de transesterificação com etanol é levemente mais elevada que o biodiesel transesterificado com metanol.

c. LUBRICIDADE

Diversos estudos da lubricidade do biodiesel têm mostrado os efeitos benéficos do biodiesel em comparação aos combustíveis convencionais derivados do petróleo, particularmente o diesel com baixo conteúdo de enxofre. [AGARWAL, 2007]

Uma vantagem do biodiesel é que este incrementa a lubricidade do diesel convencional sem a necessidade de aditivos. Testes demonstraram que misturas de 2% de biodiesel produzem uma redução das ranhuras de desgaste do motor em aproximadamente 60%. [SCHUMACHER *et al*, 2003]

Vários pesquisadores observaram que a lubricidade é influenciada pelo teor de outros componentes do combustível, como substâncias policíclicas aromáticas que contêm enxofre, oxigênio e nitrogênio, sugerindo indiretamente que a lubricidade do combustível não é consequência da sua viscosidade. [BARBOUR *et al*, 2000], [KEITH e CONLEY, 1995], [LACEY e MASON, 2000]. O oxigênio contribui definitivamente na lubricidade natural do diesel, mas o nitrogênio é mais reativo. [MITCHELL, 2001], [BARBOUR *et al*, 2000]. Ésteres etílicos têm maior lubricidade em comparação com os ésteres metílicos, por outro lado, ácidos graxos possuem excelentes propriedades lubrificantes. A lubricidade não tem sido incluída como especificação nas normas internacionais de produção do biodiesel apesar desta valiosa vantagem do biodiesel em comparação ao diesel convencional. [KNOTHE, 2005].

d. CONTEÚDO DE ENERGIA

O biodiesel tem menos quantidade de energia (poder calorífico inferior de aproximadamente 37,2 MJ/kg, no caso do biodiesel feito a partir da soja) que o diesel convencional (42,6 MJ/kg) sendo, portanto 12,5% menor. Tendo o biodiesel uma elevada massa específica, o seu conteúdo energético é apenas 8% menor em unidade volumétrica (32,9 – 36,0 MJ/l). Um motor diesel com a mesma injeção volumétrica de combustível, em operação, apresentará uma perda de potência na ordem de 8%; esta perda pode ser menor se considerar-se a viscosidade do biodiesel, que reduz as perdas por fugas no sistema de injeção, aumentando a quantidade do combustível injetado. [KNOTHE *et al*, 2006].

O biodiesel não contém compostos aromáticos, estes são desejáveis no biodiesel, porque contribuem para o aumento da energia por litro do diesel. No entanto, podem

contribuir para aumentar as emissões de particulados e NO_x, além de terem baixos níveis de NC. A Tab. 3.6 apresenta uma comparação das propriedades químicas e o poder calorífico do biodiesel com o do diesel convencional.

Tabela 3.6. Comparação das propriedades químicas e o poder calorífico do biodiesel (de soja) e diesel mineral. [DEMIRBAS, 2007]

Propriedades Químicas	Biodiesel (Metil ester)	Diesel
Cinzas (wt %)	0,002 – 0,036	0,006 – 0,010
Enxofre (wt %)	0,006 – 0,020	0,020 – 0,050
Nitrogênio (wt %)	0,002 – 0,007	0,0001 – 0,003
Aromáticos (wt %)	0	28 – 38
Número de Iodo	65 - 156	0
PCI (MJ/kg)	33,2 – 34,6	38,1 – 39,6

3.4. DIFERENÇAS ENTRE A ROTA ETÍLICA E METÍLICA PARA A PRODUÇÃO DO BODIESEL

A produção do biodiesel usando metanol está na atualidade comercialmente desenvolvida, tanto na Europa como nos Estados Unidos, no entanto a produção de biodiesel usando etanol precisa de mais pesquisa e desenvolvimento. O uso do etanol na produção do biodiesel não tem sido estudado extensivamente. Produzir etil éster (biodiesel) a base de etanol é um processo pouco explorado e não tão simples como produzir metil éster (biodiesel a base de metanol). Por outro lado, entre o etanol e o metanol fóssil, evidentemente se escolhe o mais barato (atualmente) e o mais reativo, ou seja, o metanol nos casos de EUA e da Europa, e, no caso do Brasil, o etanol se apresentaria como a opção mais viável e de grande interesse no aspecto político energético.

Uma das dificuldades de se usar etanol, é que este deve estar numa pureza de 99% (etanol anidro); outro problema é a separação do etil éster da glicerina. O

hidróxido de potássio (KOH), no lugar do hidróxido de sódio (NaOH), é usado como catalisador para a produção do biodiesel com etanol, já que o NaOH é dissolvido muito mais devagar no etanol, [CARRARETTO *et al* 2004].

Produzir etil éster no lugar de metil éster é de considerável interesse, já que, além da natureza agrícola do etanol, o átomo de carbono extra na molécula deste incrementa levemente o poder calorífico e o número de cetano do biodiesel. A Fig. 3.3 mostra as moléculas de metanol e etanol. Outra importante vantagem é que o etil éster tem ponto de turbidez e ponto de fluidez menores que o metil éster. Este fato faz com que a ignição do motor em climas frios melhore notavelmente, [ENCIMAR *et al* 2007]. Os mesmos autores demonstraram que o etil éster é muito mais biodegradável na água que o metil éster. Para maiores detalhes vide Tabs. 3.7 e 3.8 referente às vantagens e desvantagens do uso de cada um dos alcoóis mencionados para a produção do biodiesel.

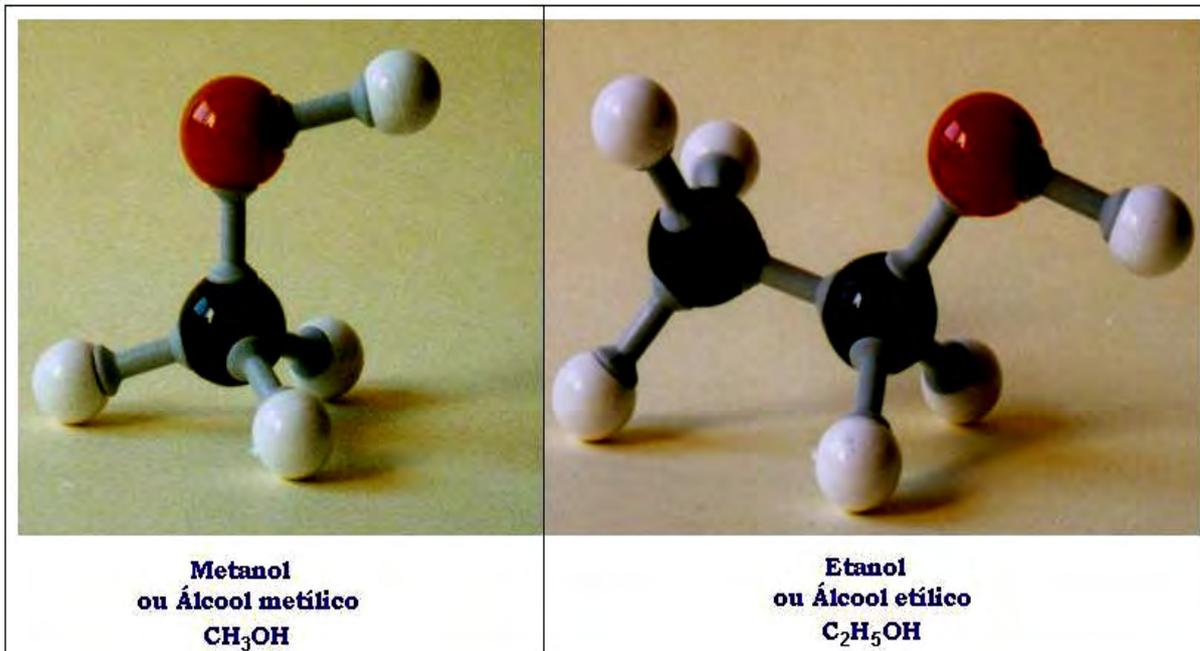


Figura 3.3. Moléculas do metanol e etanol. [<http://www.wikipedia.com>. Acessado em Março de 2010]

Tabela 3.7. Vantagens e desvantagens do uso do metanol. [JORNAL CANA, 2002]

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Para elaborar 1 litro do biodiesel usando metanol é usado: metanol anidro (200 ml), óleo vegetal Anidro filtrado (1 litro) e NaOH (3,5 g).	Por se tratar de uma matéria prima para preparação de drogas, o seu transporte é controlado pelas autoridades competentes.
O preço do metanol é quase a metade do preço do etanol (feito de milho).	Possui uma chama invisível, muito mais volátil.
Os equipamentos para o processo de uma planta na rota metílica são quase um quarto em volume dos equipamentos para um processo na rota etílica.	É produzido em grande escala a partir do gás natural (origem fóssil) podendo ser produzido a partir da biomassa também.
O tempo de reação utilizando metanol é menos da metade do tempo quando se emprega etanol.	A capacidade atual da produção brasileira de metanol não garante abastecimento para um programa nacional.

Tabela 3.8. Vantagens e desvantagens do uso do etanol. [JORNAL CANA, 2002]

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Se o biodiesel fosse produzido a partir de etanol, seria um combustível 100% renovável. (no caso que o metanol provenha do gás natural)	Possui azeotropia, ou seja, quando se mistura com água, é muito difícil sua separação. Requer maiores gastos energéticos e investimentos em equipamentos.
Gera economia e divisas, assim como emprego e renda no meio rural.	Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser quase 100% maiores que o metílico.
Não é tóxico como o metanol.	Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a sua separação.
Produção consolidada no Brasil.	
Menor risco de incêndios.	
Produção de biodiesel com maior número de cetano e maior lubrificidade em comparação ao biodiesel metílico.	

CAPÍTULO 4

PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL – ALCOÓLISE

4.1. HISTÓRICO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Os óleos vegetais podem ser usados em motores diesel, se obtidos dos seguintes processos:

- Transesterificação
- Pirólise
- Microemulsões
- Uso direto ou em misturas

4.1.1 MICROEMULSÕES

As microemulsões com solventes como o metanol, etanol e 1-butanol foram investigadas para resolver o problema da elevada viscosidade nos óleos vegetais. Uma microemulsão é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de uma microestrutura de um fluido óticamente isotrópico, cujos tamanhos variam entre 1 – 150 nm, formados espontaneamente a partir de dois líquidos imiscíveis. As microemulsões melhoram as características do spray por vaporização explosiva dos constituintes com baixo ponto de ebulição. O desempenho em curto prazo das microemulsões do etanol aquoso em óleos de soja foi quase tão bom como aquele reportado para o diesel convencional, apesar do baixo número de cetano e poder calorífico. [SRIVASTAVA, 2000]

4.1.2 PIRÓLISE (CRAQUEO TÉRMICO)

A primeira pirólise de óleo vegetal foi realizada a fim de sintetizar petróleo a partir de óleos vegetais. Desde a primeira guerra mundial, muitos pesquisadores têm

estudado a pirólise de óleos vegetais para obter produtos que substituam os combustíveis convencionais.

A pirólise é a conversão de uma substância em outra por meio do calor ou pelo calor com ajuda de um catalisador. Envolve um processo endotérmico com ausência do ar ou oxigênio [SONNTAG, 1979] e a divisão de componentes químicos para produzir pequenas moléculas. O material a pirolisar pode ser: óleos vegetais, gordura de animais, ácidos graxos naturais e ésteres metílicos de ácidos graxos. A decomposição térmica de triglicerídeos produz alcanos, alquenos, aromáticos e ácidos carboxílicos; [MA e HANNA, 1999], [PRAMANIK, 2003]. A pirólise de gorduras tem sido estudada por mais de 100 anos, especialmente nas regiões com carências de reservas petrolíferas.

4.1.3 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Um dos processos para transformar óleo vegetal e/ou óleos de cozinha usados em biodiesel é a transesterificação. Parece ser um processo simples na hora do dimensionamento para escalas maiores, mas não é assim. Devem-se levar em conta as propriedades dos reativos, sua solubilidade, as condições termodinâmicas de reação e finalmente as etapas de separação e purificação, de modo a obter o produto final, biodiesel.

A molécula de óleo vegetal é formada por três ésteres, unidos por uma molécula de glicerina (glicerol), fazendo dela uma molécula de triglicerídeo. Transesterificação significa separar a glicerina do óleo vegetal. Quase 20% da molécula de óleo vegetal é formada por glicerina, tornando o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando-o mais fino e reduzindo, assim, a sua viscosidade [B.H.U.G, 2006]. As reações químicas da transesterificação são mostradas na Fig. 4.1.

Durante o processo da transesterificação, a glicerina é substituída pelo álcool, que pode ser metanol ou etanol. O metanol é freqüentemente usado e, tanto no aspecto físico como químico, totalmente justificado, devido à sua cadeia curta e polar (Fig. 4.2). Ultimamente, tem-se preferência ao etanol, por ser menos agressivo que o metanol, assim como por sua natureza renovável, mas este processo ainda se encontra em fase de pesquisa e desenvolvimento.

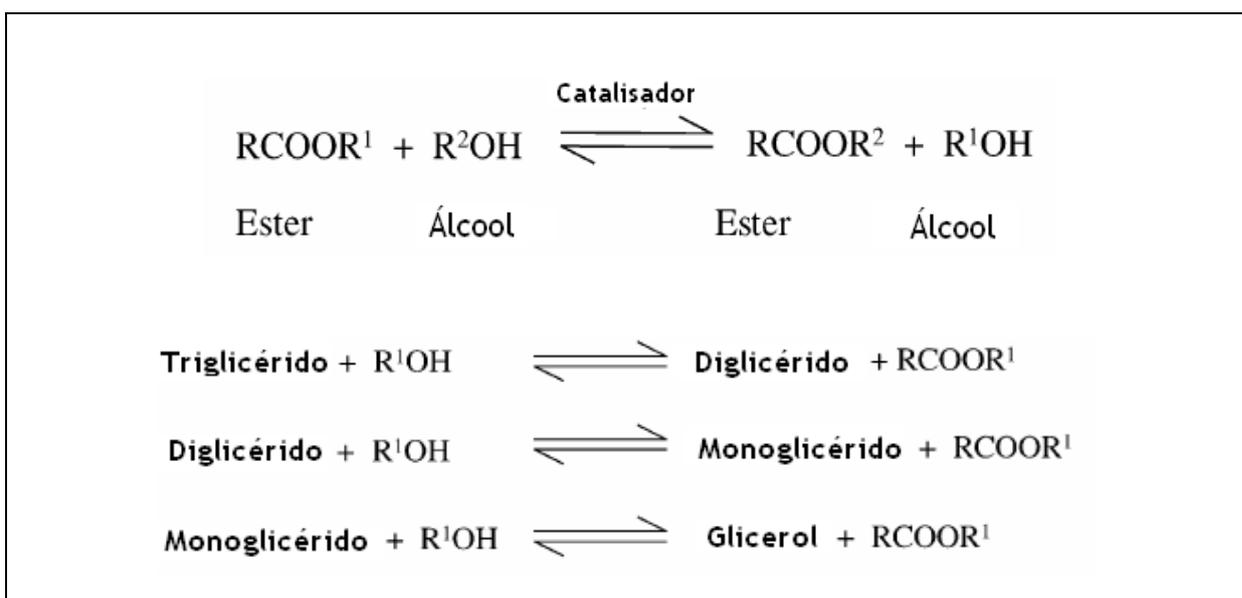


Figura 4.1. Equação geral para transesterificação de triglicerídeos. [Meher *et al*, 2006]

Para quebrar as moléculas de triglicerídeos usa-se um catalisador, que pode ser uma base: hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), ou também chamados de alcóxidos. Catalisadores são normalmente usados para acelerar a reação, podendo ser uma base, ácido ou enzima. O hidróxido de sódio é o catalisador mais usado, tanto por razões econômicas quanto por sua disponibilidade no mercado, além do fato de que as reações com estes catalisadores são mais rápidas em relação ao uso dos catalisadores ácidos [AGARWAL, 2007] [CANAKCI e VAN GERPEN, 1999]. A quantidade de catalisador usada no processo dependerá do PH do óleo vegetal.

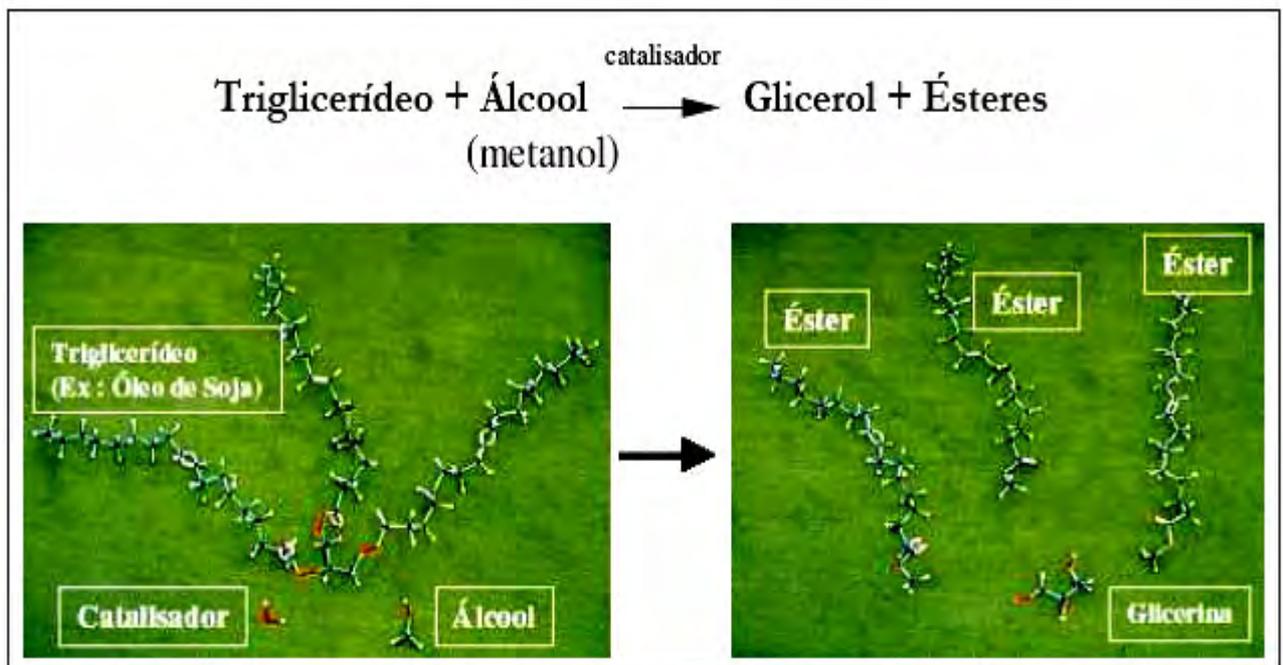
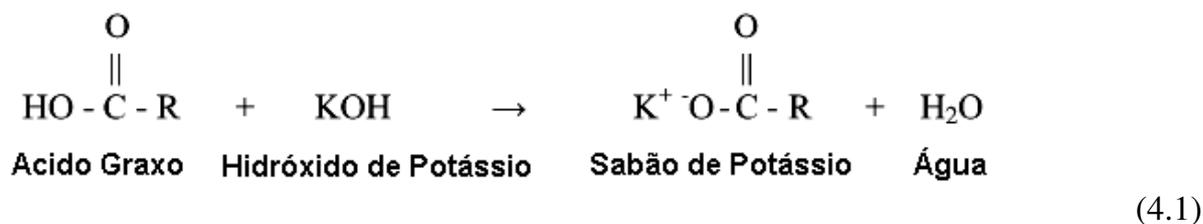


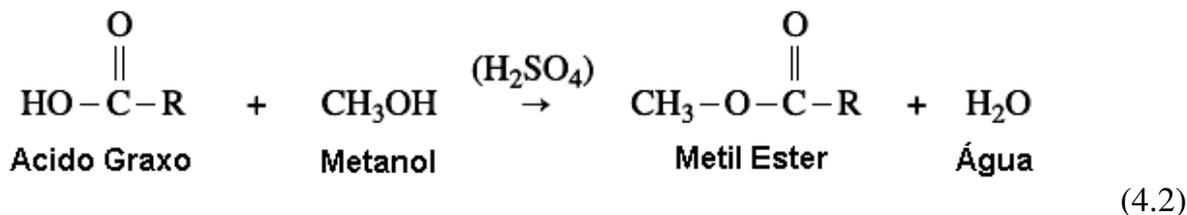
Figura 4.2. Transesterificação de um triglicerídeo com metanol [LIMA, 2005]

Na transesterificação usando catalisadores básicos, tanto a água como os ácidos graxos livres não favorecem a reação e, por isso, são necessários alcoóis desidratados a fim de reduzir a produção de sabões. Quanto mais sabão, menor a quantidade de ésteres, o que dificulta a separação destes com a glicerina. A glicerina se une com a soda cáustica (NaOH) e se decanta, pelo fato de ser mais pesada que a matéria orgânica (biodiesel). O éster se junta ao álcool, formando assim o biodiesel. [MA E HANNA, 1999], [LIMA, 2005].

Procedimentos especiais são requeridos se os óleos ou gorduras contêm significantes quantidades de ácidos graxos livres (Free Fatty Acids, FFA). Os óleos de fritura geralmente contêm entre 2 a 7% de FFAs. A gordura dos animais contém entre 5 e 30% de FFAs. Acúmulo de óleos em esgotos de cidades, por exemplo, podem chegar a ter 100% de FFAs. Quando os catalisadores básicos são adicionados a estas matérias-primas, os FFAs reagem formando sabões e água. Vide reação a seguir [VAN GERPEN, 2005].



Para conseguir rendimentos elevados com a transesterifica\u00e7\u00e3o, o \u00e1lcool deve ser livre de umidade e o conte\u00fado de FFAs do \u00f3leo deve ser inferior a 0,5% [FREEDMAN *et al*, 1984]. At\u00e9 5% de FFAs, a rea\u00e7\u00e3o pode ser ainda catalisada com hidr\u00f3xido, mas deve-se adicionar mais catalisador para compensar a parte do catalisador que ser\u00e1 convertido em sab\u00e3o. O sab\u00e3o criado \u00e9 removido junto com o glicerol na etapa de lavagem com \u00e1gua. Quando se tem acima de 5% de FFAs, o sab\u00e3o inibe a separa\u00e7\u00e3o do metil \u00e9ster (biodiesel) e o glicerol promove a forma\u00e7\u00e3o de emuls\u00f5es durante a lavagem. Neste caso, deve-se utilizar um catalisador \u00e1cido, como, por exemplo, o \u00e1cido sulf\u00fbrico, para esterificar os FFAs a metil \u00e9ster, como se pode observar na seguinte rea\u00e7\u00e3o [VAN GERPEN, 2005].



Portanto, a produ\u00e7\u00e3o de biodiesel, para uma mat\u00e9ria-prima oleaginosa com elevada quantidade de \u00e1cidos graxos (FFA), \u00e9 baseada geralmente em duas etapas. A primeira etapa \u00e9 a pr\u00e9-esterifica\u00e7\u00e3o dos \u00e1cidos graxos (FFA) usando um catalisador \u00e1cido, que pode ser \u00e1cido sulf\u00fbrico ou \u00e1cido fosf\u00f3rico. A segunda etapa \u00e9 a transesterifica\u00e7\u00e3o propriamente dita dos triglicer\u00eddeos com alco\u00f3is na presen\u00e7a de um catalisador, por exemplo, alcalino (hidr\u00f3xido de pot\u00e1ssio o hidr\u00f3xido de s\u00f3dio). A fase \u00e9ster cont\u00e9m glicer\u00eddeos, metil \u00e9ster e excesso de \u00e1lcool, os quais s\u00e3o purificados por destila\u00e7\u00e3o para se obter o biodiesel final. A fase glicerol que cont\u00e9m glicerol, \u00e1gua e

álcool é neutralizada e destilada, para recuperar o glicerol e o álcool que será usado novamente no processo. [MITTELBAACH, 2004].

A quantidade de energia elétrica necessária para produzir 1 ton de biodiesel seria de 50 kW, dos quais 60% a 70% são consumidas para a produção de glicerina. [BARNWAL, 2005]

4.2. O PROCESSO PASSO A PASSO

4.2.1 TRANSESTERIFICAÇÃO EM 1 ETAPA (Rota metálica)

De acordo com Larosa (2001) uma planta industrial de Biodiesel, o processo pode-se dividir em 3 grandes grupos, vide detalhe na Fig. 4.3:

- a. Preparação dos reagentes*
- b. Processo de Transesterificação*
- c. Separação e purificação das fases obtidas.*

Na primeira etapa é feita uma preparação prévia dos reagentes implicados. Em primeiro lugar, a matéria-prima (óleo / gordura) se mistura com parte do outro reagente (álcool) no misturador estático MX1, sendo a mistura transferida para o reator de leito fixo (R1), onde é realizada uma esterificação dos ácidos grassos livres (FFA) para eliminação da acidez inicial que poderia apresentar o óleo vegetal, reduzindo a possibilidade de transcorrer algumas reações secundárias. O fluxo que sai do reator de leito fixo R1 voltará a se misturar com o resto do álcool (o álcool deve estar em excesso para favorecer a reação de transesterificação) e com o catalisador escolhido para cada projeto, no misturador estático MX2. O fluxo resultante na saída do misturador MX2 é levado para o tanque de transesterificação, sendo controlada a temperatura de reação pelo reator tubular R2, onde, com as condições de reação adequadas, os triglicerídeos do óleo vegetal se transformam em duas fases imiscíveis, uma aquosa (glicerina) e outra orgânica (biodiesel).

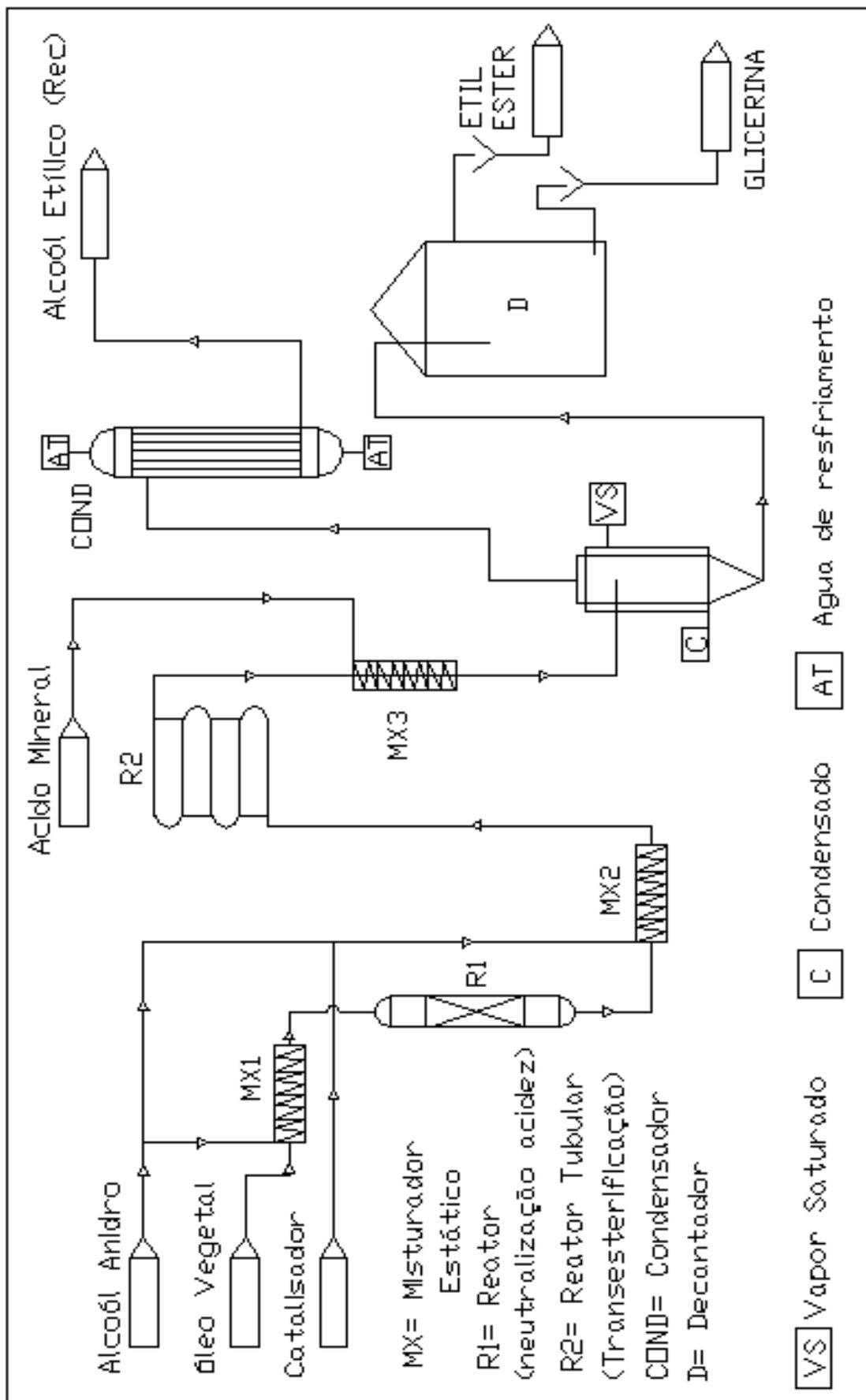


Figura 4.3 Esquema do processo produtivo de biodiesel. [LAROSA, 2001]

Uma vez concluída a reação de transesterificação, os produtos obtidos passam para a terceira etapa, onde é realizada a separação das fases, assim como a purificação, a fim de se obter produtos de qualidade adequada. Antes desse estágio, recomenda-se proceder à neutralização do catalisador com um ácido mineral (misturador MX3). (vide detalhe na Fig. 4.3). Em seguida, deve-se encaminhar o fluxo a uma câmara “flash” para eliminar o excesso de álcool utilizado no começo do processo, recuperando-o por meio de um condensador.

Da parte inferior da câmara “flash”, sai um único fluxo que leva às duas fases imiscíveis, já livres do catalisador e do álcool. Esse fluxo é encaminhado a um decantador, onde são obtidas as fases “éster” e “glicerina”, que depois serão submetidas a distintas etapas de purificação, dependendo do grau de pureza que se deseja aos produtos e subprodutos para o mercado.

Os possíveis contaminantes da fase aquosa (glicerina) são o álcool, restos de catalisador, água residual e impurezas orgânicas do óleo. Uma vez purificada esta fase, obtém-se uma glicerina pura (85% de pureza), que pode ser vendida ou doada para unidades de refino, onde elevam a sua pureza até 99,5 a 99,7%, empregando processos de destilação a vácuo ou troca iônica [KNOTHE *et al*, 2006]. Esta glicerina poderá ser vendida facilmente ao mercado farmacêutico ou à indústria de cosméticos, tintas, conservação de alimentos, bebidas, etc. Mais interessante é a proposta de uma empresa brasileira de produzir “polipropileno” a partir da glicerina. Este plástico é amplamente utilizado em veículos, eletrodomésticos, seringas descartáveis, produtos de limpeza, etc. Segundo levantamento realizado pela empresa, se a produção de biodiesel fosse de um bilhão de litros, o volume de glicerina disponível seria de quase 105 mil toneladas. [Rev. Biodiesel (Julho), 2008]

Por outro lado, a purificação da fase orgânica, também chamada de fase éster (Biodiesel), consiste basicamente numa primeira lavagem com água e numa possível centrifugação para eliminar a água de lavagem. Depois, é realizada uma secagem final,

obtendo-se o biodiesel seco (sem água) e preparado para o seu uso comercial. [BARNWAL, 2005], [VAN GERPEN, 2005], [AGARWAL, 2007]

Em resumo, as duas primeiras reações na produção de biodiesel são a “pré-esterificação” e a transesterificação. Geralmente, todo o processo ocorre na pressão atmosférica e na faixa de temperaturas entre 25 - 85 °C. (no caso do uso de catalisadores alcalinos).

4.2.2 TRANSESTERIFICAÇÃO EM 1 ETAPA (Rota etílica)

Este processo é descrito de acordo com os dados da literatura científica [ENCINAR *et al*, 2007], [VAN GERPEN, 2005], [KNOTHE *et al*, 2006], [MITTEBACH,2004], que indicam eficiências de conversão química ao redor de 90% (base molar). No caso de uso do etanol, o reator deve ser aquecido à temperatura de 100°C, usando-se catalisadores ácidos (a título de comparação, 75°C, no caso de se usar catalisadores alcalinos). Quando o reator atingir a temperatura estabelecida para a reação, o sistema de agitação é acionado e o etanol junto com o catalisador escolhido serão colocados em quantidades pré-estabelecidas; neste instante se começa a marcar o tempo da reação de transesterificação. O processo demora entre 2 e 4 horas (dependendo do catalisador que será usado) para completar toda a reação.

Depois da separação das duas fases por sedimentação (biodiesel e glicerina), o etil éster (biodiesel na rota etílica) será purificado por destilação do etanol residual a uma temperatura aproximada de 80°C. Os catalisadores remanescentes serão eliminados por lavagem com água destilada. Finalmente, a água residual na mistura etil éster será eliminada por aquecimento da mistura numa temperatura aproximada de 110°C. O glicerol (glicerina) remanescente será acidificado com uma quantidade determinada de ácido sulfúrico ou ácido fosfórico, para neutralizar os catalisadores que não reagiram e decompor os sabões formados na transesterificação. O excesso de etanol será recuperado por uma câmara tipo

“flash” e um condensador. Calcula-se que o tempo total do processo de produção de biodiesel seja de 8 a 10h. Para mais detalhes vide, também, Fig. 4.3.

As variáveis de operação no processo são: relação molar do etanol (álcool anidro/óleo 6:1 – 15:1), tipo de catalisador (alcalinos ou ácidos), concentração de catalisador (0,1 – 1,5 wt.%), temperatura de reação (35 – 78 °C), massa de óleo (500 g), tempo de reação (120 min).

4.2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO EM DUAS ETAPAS (Rota metálica)

Segundo Van Gerpen (2005), álcool, catalisador e óleo são combinados num reator que é agitado por aproximadamente 1 h a 60°C. Pequenas plantas geralmente utilizam reatores em série [STIDHAM *et al*, 2000], mas a maioria de plantas que produzem como máximo 4 milhões de litros ao ano de biodiesel utilizam processos contínuos, utilizando tanques agitadores, por exemplo [ASSMAN *et al*, 1996]. A reação é feita algumas vezes em duas etapas, Fig 4.4, (esta parte será explicada em detalhe na seção seguinte). Neste sistema, aproximadamente 80% do álcool e do catalisador são adicionados ao óleo na primeira etapa, em um reator com tanques agitadores. Vide Fig. 4.4. Seguidamente, este fluxo já reagido é levado para uma segunda etapa proveniente do reator até a remoção do glicerol, sendo que antes o fluxo entra num segundo tanque agitador. Os 20% restantes de álcool e catalisador são adicionados neste reator (separador). Este sistema assegura uma reação completa usando menos álcool em relação ao sistema com uma simples etapa.

Devido à baixa solubilidade do glicerol na fase éster, este é separado utilizando-se tanques de assentamento ou tanques centrifugadores. O excesso de álcool tende a atuar como solubilizador e pode tornar mais lenta a separação. No entanto, o excesso de álcool não é usualmente removido do fluxo reagido até que o glicerol e o éster sejam separados, devido à reversão da reação de transesterificação. A água pode ser adicionada na mistura da reação depois de completada a transesterificação, a fim de melhorar a separação do glicerol.

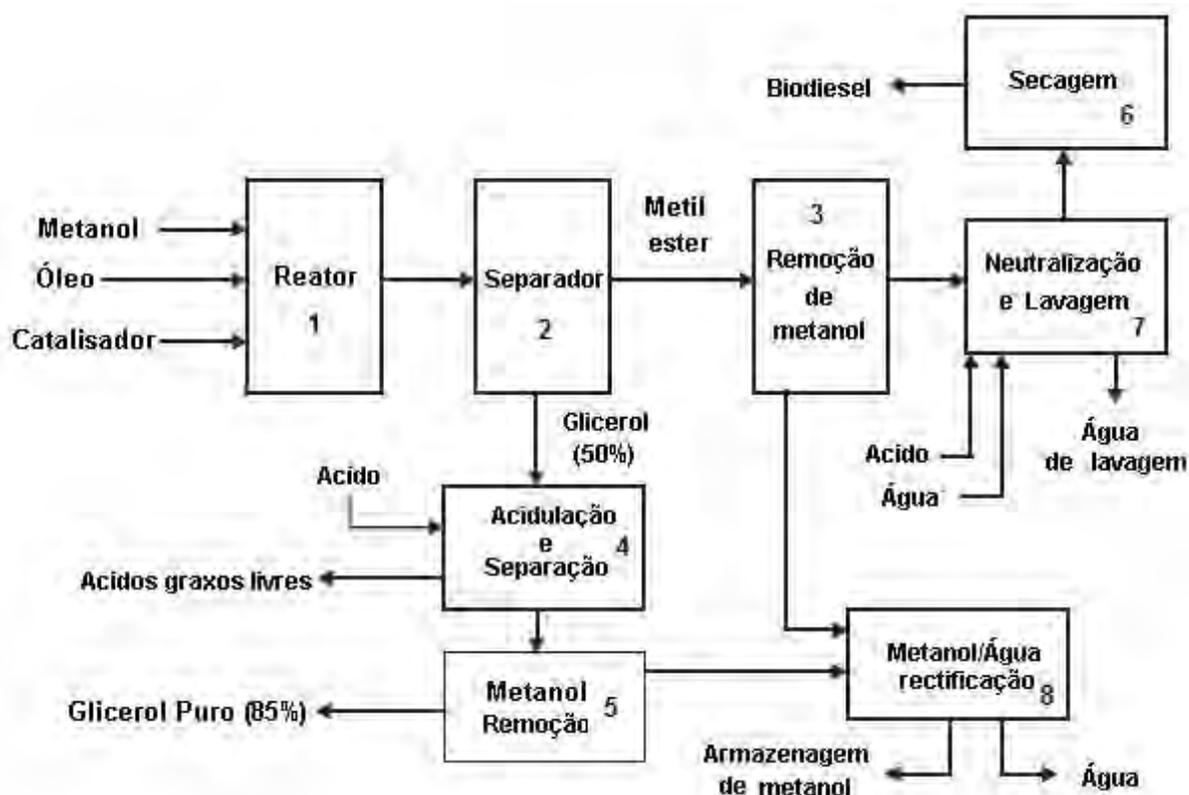
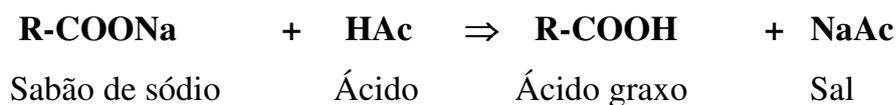


Figura 4.4. Transesterificação em duas etapas. [VAN GERPEN, 2005]

Depois da separação do glicerol, o éster segue uma etapa de neutralização, passando através de um removedor do álcool (usualmente uma câmara flash a vácuo). Um ácido é adicionado ao biodiesel para neutralizar algum catalisador residual e destruir algum sabão que possa se formar na reação. Os sabões reagem com o ácido para formar sais e ácidos graxos livres. Uma opção frequentemente considerada é utilizar hidróxido de sódio como catalisador de reação e ácido fosfórico para a etapa de neutralização, de maneira que o sal produzido é fosfato de sódio e pode ser utilizado como fertilizante. [KNOTHE et al, 2006].



Os sais serão removidos durante a etapa de lavagem com água e os ácidos graxos permanecerão no biodiesel. A água é usada para remover algum catalisador remanescente, sabão, sais, álcool ou glicerol. A neutralização antes da lavagem reduz a quantidade de água requerida na lavagem. Qualquer água remanescente é removida do biodiesel, mediante uma câmara flash ao vácuo.

Somente 50% do glicerol saem do separador, sendo que este contém excesso de metanol, incluindo catalisador e sabões. O conteúdo de álcool (metanol) no glicerol faz com que o fluxo seja tratado como resíduo perigoso. O primeiro passo é refinar o glicerol adicionado um ácido para destruir os sabões e formar os ácidos graxos livres e sais. Estes ácidos graxos livres não são solúveis no glicerol e serão removidos facilmente por gravidade, assim como os sais, que se precipitam e são também facilmente removidos, [VAN GERPEN, 2005].

4.2.4. TRANSESTERIFICAÇÃO EM 2 ETAPAS (Rota etílica)

Numa só etapa, a produção máxima de etil éster é 74,2 wt%. De acordo com a norma Européia, a máxima conversão de etil éster deve ser de 96,4%, o que quer dizer que no final da transesterificação numa etapa o biodiesel ainda contém óleo vegetal sem reagir e algumas formas de glicerídeos. [FILLIERES *et al*, 1995]. Neste sentido, a conversão pode melhorar levando a cabo processos de transesterificação em multi-etapas. A idéia é típica dos processos industriais “Henkel”, na qual realizam a transesterificação em duas etapas com remoção da glicerina em cada etapa [ASSMAN *et al*, 1996].

No caso específico utilizando a rota etílica, de acordo com Encinar *et al* (2007), em uma etapa, estes pesquisadores conseguiram uma eficiência de conversão de 74,2%. Eles partiram do biodiesel formado com essa eficiência para iniciar a segunda etapa (a glicerina formada na primeira etapa é retirada). A mistura de reação contém etil éster, mono, di e triglicerídeos. O processo continua (II etapa) agregando etanol e catalisador. As variáveis utilizadas nesta segunda etapa foram: 3:1 e 4:1 proporção

etanol/óleo em base molar e concentração de catalisador de 0 – 1% em peso. A temperatura a 78 °C e o tipo de catalisador foram mantidos fixos.

A Fig. 4.5 apresenta a influência da concentração do catalisador (KOH) e a evolução da produção de ésteres com o tempo. As curvas entre 0 e 120 minutos correspondem à primeira etapa, podendo-se observar uma brusca mudança na curva ao início da segunda etapa de transesterificação. Depois, a curva continua assintótica com o tempo. A máxima produção de etil éster utilizando duas etapas foi de 94,5%. Cabe ressaltar que a produção foi de 84,2% quando se realizou a segunda etapa sem intervenção do catalisador.

Por último, as características finais do biodiesel obtido a partir de duas etapas são similares ao biodiesel obtido numa só etapa. Em geral, as propriedades do produto final são uma função do nível da conversão da produção de etil éster e não dependem do tipo do processo (uma ou duas etapas de transesterificação). [ENCINAR *et al*, 2007]

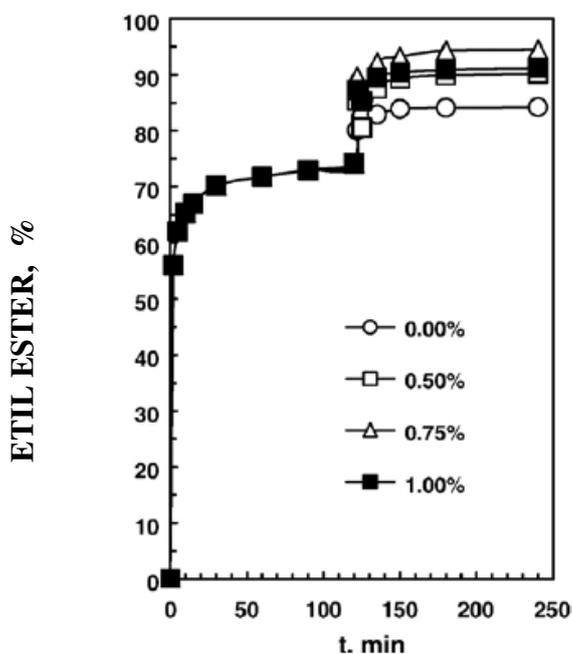


Figura 4.5. Transesterificação em duas etapas (rota etílica). Influência da concentração de catalisador. (T=78 °C. Rel. molar 5:1) [ENCINAR *et al*, 2007]

As mais importantes variáveis que influenciam a reação de transesterificação são:

- Temperatura de reação
- Relação de óleo vegetal e álcool
- Catalisador
- Tempo da reação
- Intensidade da mistura
- Pureza dos reagentes
- Presença de ácidos graxos livres

4.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ETANOL EM ESCALA DE LABORATÓRIO - KTH

A seguir são apresentados os resultados da produção de biodiesel em escala de laboratório tanto de óleo de fritura e óleo vegetal virgem transesterificado com etanol e catalisadores básicos, em duas etapas. O processo foi desenvolvido pelo autor do presente trabalho de Tese durante estagio realizado nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química da Universidade Politécnica de Estocolmo - KTH (Royal Institute of Technology – Sweden).

Todas as amostras (biodiesel a partir de óleo de canola e óleo de fritura) foram analisadas por cromatografia gasosa (GC), após a separação da glicerina por decantação. A análise quantitativa por GC do biodiesel feito com óleo de canola, etanol e KOH mostrou que o percentual total de ésteres etílicos foi de 95%. Os resultados foram obtidos com um intervalo de confiança de 95% para uma média de três medições. Os equipamentos utilizados foram: VARIAN Gas Chromatograph - CP3800 e uma balança analítica METTLER TOLEDO - AG 245. A análise qualitativa por GC dos compostos orgânicos do biodiesel feito a partir de óleo de fritura, etanol/metanol e KOH é apresentada na seção correspondente. Apenas a amostra "MET 3", que mostrou um elevado rendimento na produção foi analisada.

Nesta última análise foram utilizados os seguintes equipamentos: “SHIMADZU gas chromatograph” acoplada a um espectrómetro de massa – “GCMS QP 5050A”. VARIAN Gas Chromatograph - CP3800 e uma balança analítica METTLER TOLEDO - AG 245.

4.3.1 ÓLEO DE CANOLA TRANSESTERIFICADO COM ETANOL E KOH

Quanto à produção de biodiesel de óleo de canola e etanol, foram feitos catorze testes experimentais; as variáveis dos experimentos foram: temperatura e tempo de reação, relação molar e quantidade do catalisador usado. Os experimentos foram levados a cabo nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Química da Universidade Politécnica de Estocolmo- Suécia durante os meses de Abril e Maio de 2009.

Verificou-se que a melhor razão molar (Etanol/óleo) foi de 8:1 e a quantidade ideal de catalisador (KOH) foi de 0,66% em peso. A temperatura e tempo de reação no qual o rendimento de produção do biodiesel alcançou níveis ótimos foi 55 °C e 90 minutos, respectivamente (vide Tab. 4.1). O biodiesel foi lavado seis vezes com água destilada e na última lavagem foi adicionado ácido fosfórico para neutralizar traços do catalisador remanescente; em seguida foram medidas as suas principais propriedades características de qualidade.

Como pode ser observado, o percentual de ésteres etílicos obtidos aumentaram com o tempo. Além disso, com a temperatura de reação, os ésteres etílicos não seguiram o mesmo padrão. A temperatura tem um valor ideal de acordo com o rendimento da produção de biodiesel, mas este parâmetro diminui conforme a temperatura aumenta até certo limite. Finalmente, em termos de aparência, todas as amostras apresentaram uma cor amarelo tipo palha, exceto com a experiência N° 9. A razão pode ser que o tempo de reação não foi suficiente para atingir alta produção de biodiesel.

Houve uma notável diferença no tempo de sedimentação na separação das fases (biodiesel – glicerina). O tempo de separação diminuiu com o aumento do tempo de reação. A reação de transesterificação é quase concluída durante os primeiros 10 minutos (~80%), comparado com 90% do rendimento obtido em 90 minutos de reação. Como pode ser observado, a temperatura ambiente, a produção de biodiesel resultou em um alto rendimento de conversão química (*yield*), mas o tempo de sedimentação é maior a maiores temperaturas.

Tabela 4.1. Resultados da transesterificação do óleo de canola.

N° Exp.	ÓLEO (ml)	Etanol (ml)	KOH (g)	RPM*	Tempo (min.)	Temp. (°C)	Separação
9	250	125	1,514	1000	90	30	Sim (15 min)
10	250	125	1,489	1000	90	55	Sim (11 min)
11	250	125	1,481	1000	90	70	Sim (43 min)
12	250	125	1,513	1000	55	55	Sim (9 min)
13	250	125	1,513	1000	30	55	Sim (21 min)
14	250	125	1,483	1000	10	55	Sim (42 min)

* Agitação da reação

Todos os experimentos estão dentro da faixa adequada quanto a qualidade do biodiesel, por exemplo, sobre o pH, todas as amostras alcançaram um pH igual ou próximo a 7. Os valores da viscosidade cinemática foram calculados a partir da média de seis medições, esses valores são comparados com os valores padrão de biodiesel (1,9 - 6 mm²/s), com referências à norma ASTM e muito próximo com a norma européia (3,5 - 5 mm²/s).

Em relação à densidade, todas as amostras estão dentro do alcance da norma Européia (860 - 900 kg/m³) e próximo do padrão Americano (875 kg/m³), antes mesmo da sua lavagem. Finalmente a partir da Cromatografia Gasosa - GC verificou-se que o biodiesel derivado do óleo de canola e etanol contém 95% de ésteres etílicos

totais. Na Tab. 4.2 e na Fig. 4.6 se apresenta um resumo das experiências e as principais propriedades.

Tabela 4.2. Principais propriedades do biodiesel a partir de óleo de canola e etanol.

N° Exp.	% de conversão	DENSIDADE (kg/m ³)		Viscosidade (mm ² /s)	Índice Refratário	pH
		Antes da lavagem	Depois da 6 ^a lavagem			
9	83,93%	862,8	863,4	3,26	1,4505	7,3
10	91,41%	865	864,8	3,31	1,454	7,1
11	75,75%	868,1	866,7	3,23	1,4515	7,5
12	88,83%	861,7	870,8	3,25	1,452	7,3
13	84,50%	862	864,9	3,17	1,4515	7,3
14	80,66%	862,1	864,9	2,97	1,4505	7

4.3.2 ÓLEO DE FRITURA TRANSESTERIFICADO COM ETANOL

Ao igual que o caso anterior, os experimentos com óleo de fritura foram feitos nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Química da Universidade Politécnica de Estocolmo. O correspondente óleo de fritura foi conseguido do restaurante do campus da faculdade em questão, este óleo era usado para coação e fritura dos alimentos para o consumo. Foram feitos dez experimentos chamados “MET#” dos quais somente três deles (MET3, 5 e 6) foram bem sucedidos.

A partir das quatro primeiras tentativas (experiências para produzir biodiesel com óleo de fritura e etanol), a maioria deles recomendadas pela literatura científica a fim de obter a separação das fases (biodiesel e glicerina), somente mediante a aplicação do método ácido - base e depois de adicionar uma pequena quantidade de metóxido de potássio na etapa de separação (> 80 ml para cada litro de óleo), as duas fases foram claramente separadas. Em termos de aparência, existe uma diferença notável entre o biodiesel produzido a partir do metanol e do biodiesel produzido a

partir de etanol. Com o biodiesel produzido a partir de metanol a aparência é mais escura do que aquele produzido com o etanol.



Figura 4.6. Biodiesel feito a partir de óleo de canola, etanol e KOH (separação das fases)

Ao contrário do biodiesel produzido a partir de óleo de canola e etanol, o biodiesel produzido a partir de óleo de fritura foi lavado dez vezes com água destilada quente (50 °C). A primeira lavagem foi feita com uma quantidade de ácido fosfórico (H_3PO_4) de 10 mililitros por galão (2 a 3 ml/litro), para garantir que nenhum catalisador permaneça na reação e neutralizar o biodiesel. Após a lavagem (2 e 3 dias depois) durante a etapa de separação, se formaram impurezas no fundo do recipiente de decantação. Por esta razão, antes de medir as principais propriedades, o biodiesel foi filtrado para remover as impurezas.

Nas experiências “MET 5” e “MET 6”, durante a etapa de lavagem, uma grande quantidade de sabão foi formado, o qual foi um sinal de que a reação não foi bem sucedida. Isso ficou evidente porque o glicerol na etapa de separação foi menos que 12%, a saber 9,3% e 9,7% para o “MET 5” e “MET 6” respectivamente, não assim

para o MET 3 (11,48%). O rendimento do biodiesel produzido nas amostras “MET 5” e “MET 6” foram de 44,76% e 48, 3% respectivamente, já para o “MET 3” apresentou um rendimento de produção de 71,11 %. Duas causas possíveis são: o tempo de reação (90 min para o “MET 5”) não foi suficiente para que todo o catalisador reagisse com os glicerídeos.

Todas as principais propriedades (pH, viscosidade cinemática, densidade e índice refratário) estão dentro da faixa quanto a qualidade do biodiesel, exceto o “MET6”. Os valores de viscosidade cinemática são superiores aos encontrados no biodiesel de óleo de canola, o pH está muito próximo do valor neutro e a densidade é maior utilizando metanol; em poucas palavras, todos estes valores são comparáveis com a norma americana e européia; finalmente o Índice Refratário (IR) é similar aos casos anteriores. Infelizmente, mesmo no laboratório ou ao nível industrial, a viscosidade e densidade do teste por si só não pode dizer se o processo chegou a completar a reação. Por esta razão, uma análise cromatográfica é necessária para concluir a avaliação. Os resultados podem ser evidenciados na Tab. 4.3 e Fig. 4.7.

Portanto, a partir da análise cromatográfica GC sobre a amostra “MET3”, verificou-se que o biodiesel contém oleato de metila/etila (75,55%), seguido de palmitato de metila/etila (15,26%), linoleato de metila/etila (3,52%), outros (0,87%) e compostos não identificados (4,83%). A análise qualitativa e quantitativa do teor de ácidos graxos são comparáveis com os estudos publicados por ISSARIYAKUL *et al* (2007) e CHHETRI *et al* (2008) para óleos de fritura.

Tabela. 4.3. Principais propriedades do biodiesel a partir de óleo de fritura e etanol.

N° Exp.	% Glicerina	% Conversão	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (mm ² /s)	I.R	pH
MET 3	11,48	71,11	865,2	4,05	1,4545	7,5
MET 5	9,33	44,76	879,6	4,38	1,455	8
MET 6	9,77	48,3	881,4	5,06	1,4665	7,4

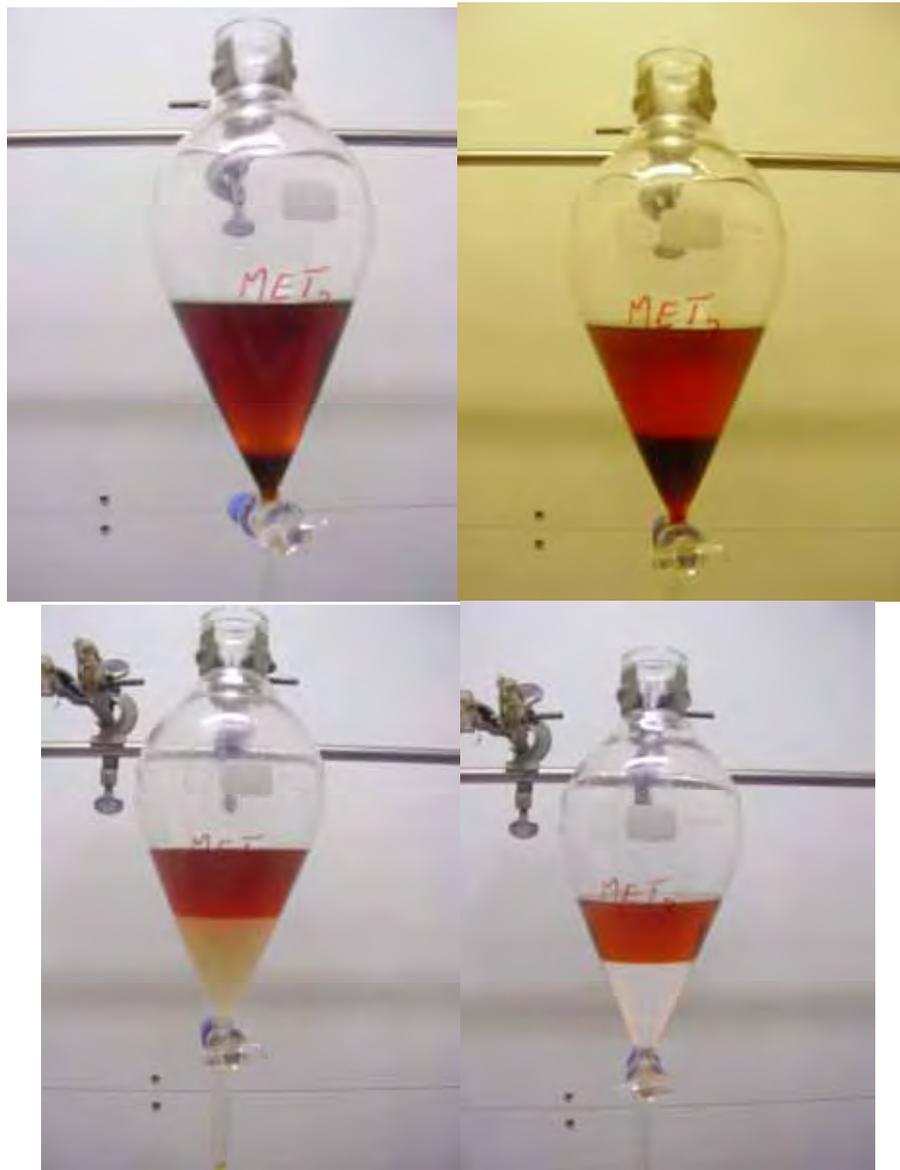


Figura 4.7. “MET3” Biodiesel feito a partir de óleo de fritura, etanol e KOH
(separação das fases e lavagem)

CAPITULO 5

EMISSÕES DO BIODIESEL E COMPARAÇÃO COM OS PRINCIPAIS COMBUSTÍVEIS DO MERCADO BRASILEIRO

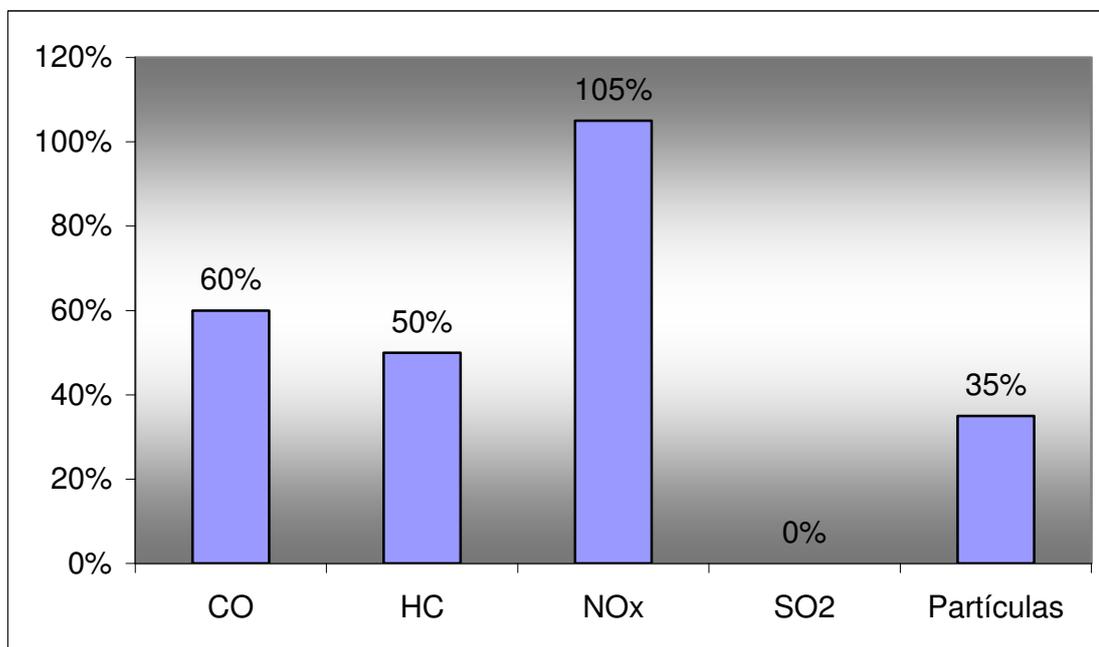
Nas últimas três décadas, o mundo tem se confrontado com crises energéticas devido ao esgotamento dos recursos fósseis, incremento dos problemas ambientais e/ou oscilações no preço do barril do petróleo. Essa situação trouxe como consequência a procura de combustíveis alternativos, os quais devem ser não somente sustentáveis, mas também ambientalmente adequados assim como técnica e economicamente competitivos. Os biocombustíveis, como o álcool, óleo vegetal, biomassa, biogás, biodiesel, entre outros, começaram a ser de interesse para os países em desenvolvimento.

O consumo energético do setor transportes representava, em 1998, 28% das emissões de CO₂. Segundo a Comissão Europeia (“Livro Verde” publicado em 2001) se não for feito nada para inverter a tendência do aumento de tráfego rodoviário, as emissões de CO₂, neste setor, deverão aumentar aproximadamente em 50% até 2011, com previsão de 1.113 milhões de toneladas de CO₂ por ano, frente aos 739 milhões registrados já em 1990. Uma vez mais o transporte rodoviário é o principal responsável por esta situação, devido ao fato de que 84% das emissões de CO₂ pertencentes ao transporte rodoviário, em comparação com o transporte aéreo, que representa 13% [SHAINÉ, 2001] [BOEHMAN, 2005]

5.1 EMISSÕES DO BIODIESEL

O objetivo principal do uso de biocombustíveis é diminuir as emissões de poluentes gasosos à atmosfera, principalmente as emissões de CO₂, com a finalidade de cumprir os acordos do protocolo de Kioto. Como já mencionado o uso de biodiesel contribui a uma diminuição global de emissões. Na Fig. 5.1, apresentam-se as emissões dos principais poluentes, no caso da combustão de biodiesel, sendo todas

muito mais baixas em relação ao diesel convencional (com exceção dos óxidos de nitrogênio).



Fonte: I.F.T [www.ifp-school.com. Acessado em Junho 2009]

Figura 5.1. Emissões gasosas na combustão de biodiesel como carburante.
(100% é considerado o nível de emissões de óleo diesel)

A redução de 100% nas emissões de dióxido de enxofre é justificável levando em conta que o biodiesel, pela sua origem vegetal (óleos vegetais e gorduras), não contém enxofre. As emissões de monóxido de carbono, CO, na combustão de biodiesel nos motores diesel são de 40 a 50% inferiores ao diesel convencional. Isto se deve principalmente à presença de oxigênio na fórmula dos ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) obtendo-se uma combustão mais completa. As emissões de material particulado se reduzem entre 35 e 45% em comparação com as do óleo diesel [BIODIESEL BOARD, 2006]. O uso do biodiesel produz uma diminuição dos hidrocarbonetos não queimados devido a uma mais completa combustão, conseguindo que as cadeias de carbono-hidrogênio e oxigênio dos ésteres gerem CO₂ e água de uma forma melhor que no caso do diesel. [BARNWAL, 2005] [SZYBIST *et al*, 2007].

A Fig. 5.2 apresenta uma média das emissões em MCI que utilizam biodiesel a base de óleos vegetais e a Fig. 5.3 mostra uma média das emissões em MCI que utilizam biodiesel a base de gorduras de animais.

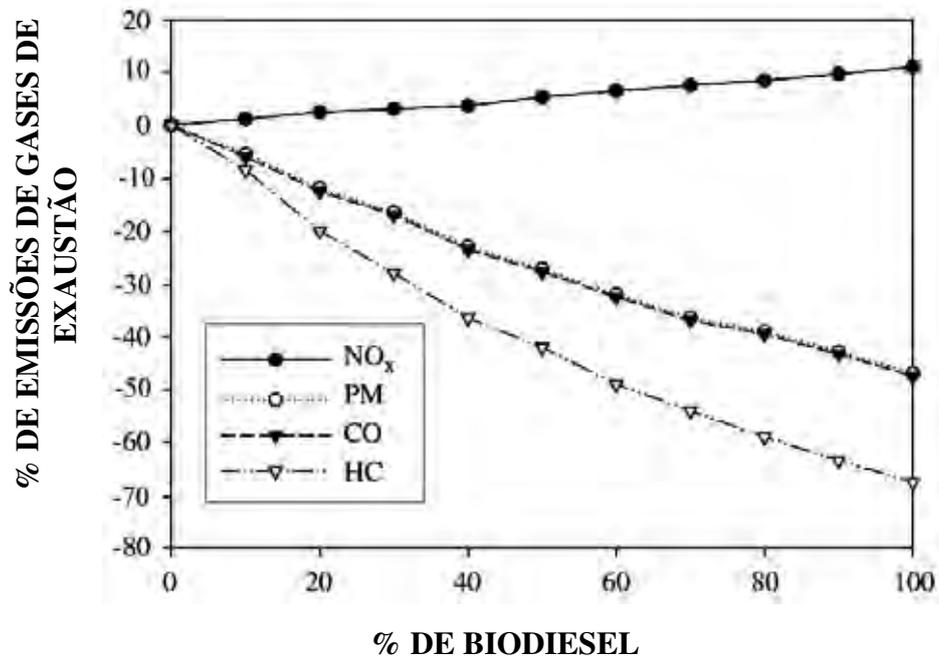


Figura 5.2. Curva de emissões de gases de exaustão de MCI usando biodiesel procedente de óleos vegetais. [EPA, 2002]

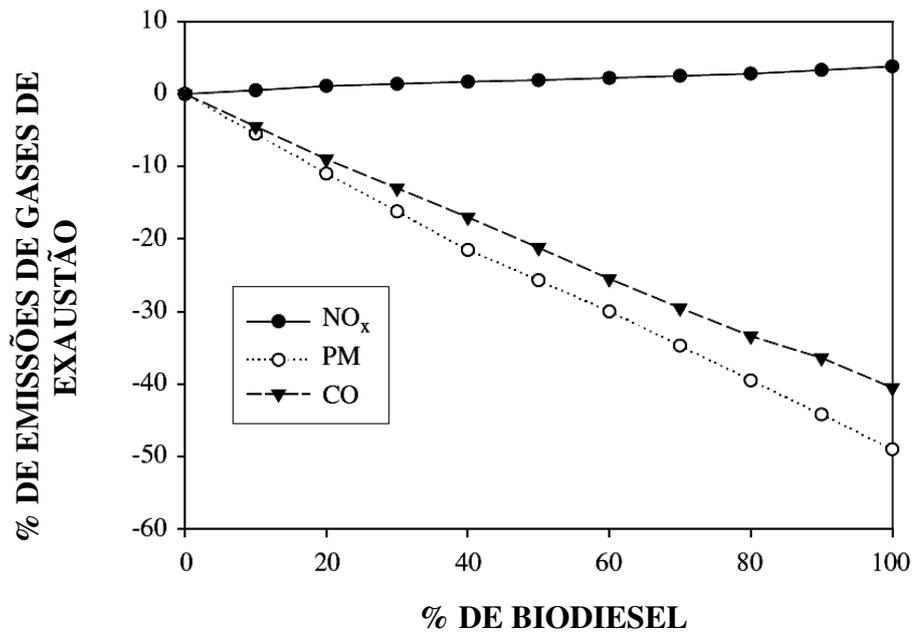


Figura 5.3. Curva de emissões de gases de exaustão de MCI usando biodiesel procedente de gordura de animais. [EPA, 2002]

O caso do dióxido de carbono CO₂ é distinto dos demais poluentes. As emissões geradas por biodiesel durante a combustão em motores ou caldeiras são “reabsorvidas” através da fotossíntese dos vegetais; no caso dos combustíveis fósseis, o carbono liberado à atmosfera é aquele que se tem fixado na terra há muitos milhares de anos [SHEEHAN, 1998]. As Figs. 5.4 e 5.5 apresentam esquematicamente o ciclo do CO₂ tanto para o diesel como para o biodiesel.

De acordo com as Figs. 5.2 e 5.3, as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) aumentam 5%. Isto é evidente com o biodiesel, devido à melhora na combustão, as temperaturas na câmara de combustão são mais elevadas, possibilitando a formação de elevadas quantidades de NO_x nos MCI. No entanto, as baixas emissões de enxofre usando biodiesel, permitem o uso de tecnologias de controle do NO_x que não poderiam ser usadas no caso do diesel convencional.

Portanto, as emissões de NO_x podem ser efetivamente tratadas e eliminadas otimizando os MCI. [AGARWAL, 2007]. A Tab. 5.1 mostra a porcentagem de emissões de MCI usando biodiesel puro e misturado com 20% de biodiesel.

Tabela 5.1. Emissões mássicas de motores diesel usando misturas de biodiesel (soja) relativo ao diesel convencional. [MORRIS *et al*, 2003]

Mistura	CO	NO _x	SO ₂	Particulado	Comp. Org. Vol
B20	-13,1	+2,4	-20	-8,9	-17,9
B100	-42,7	+13,2*	-100	-55,3	-63,2

* varia entre 5% e 15%

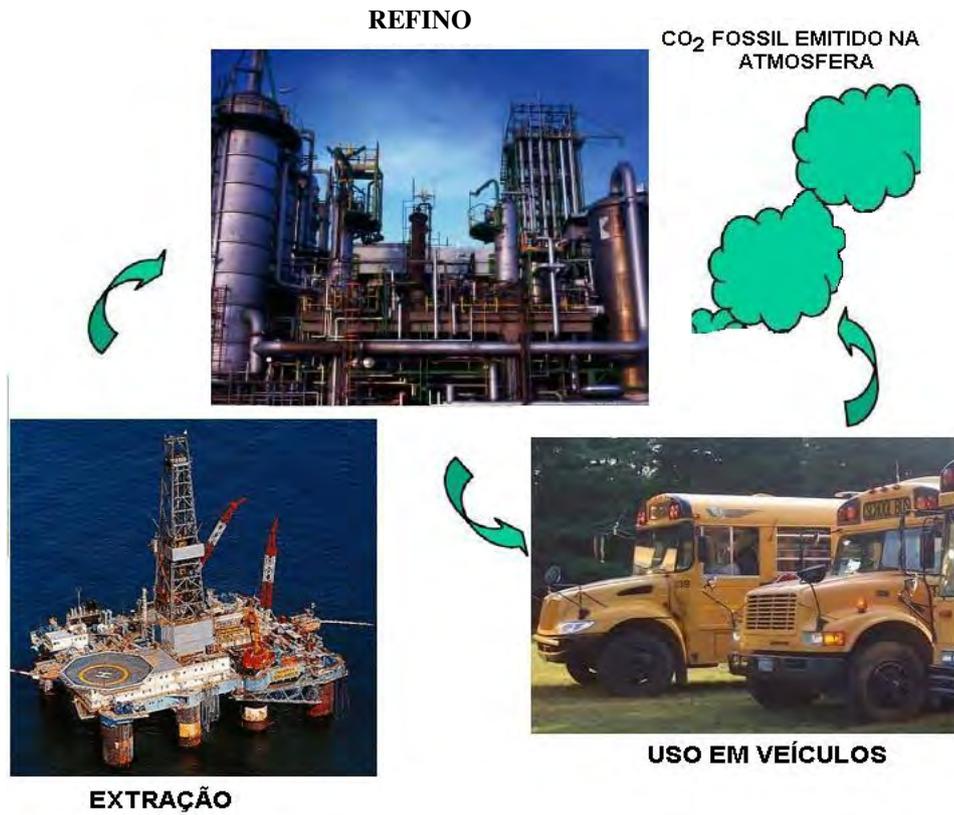


Fig. 5.4 Ciclo do CO₂ para o diesel mineral. [NBF, 2007]

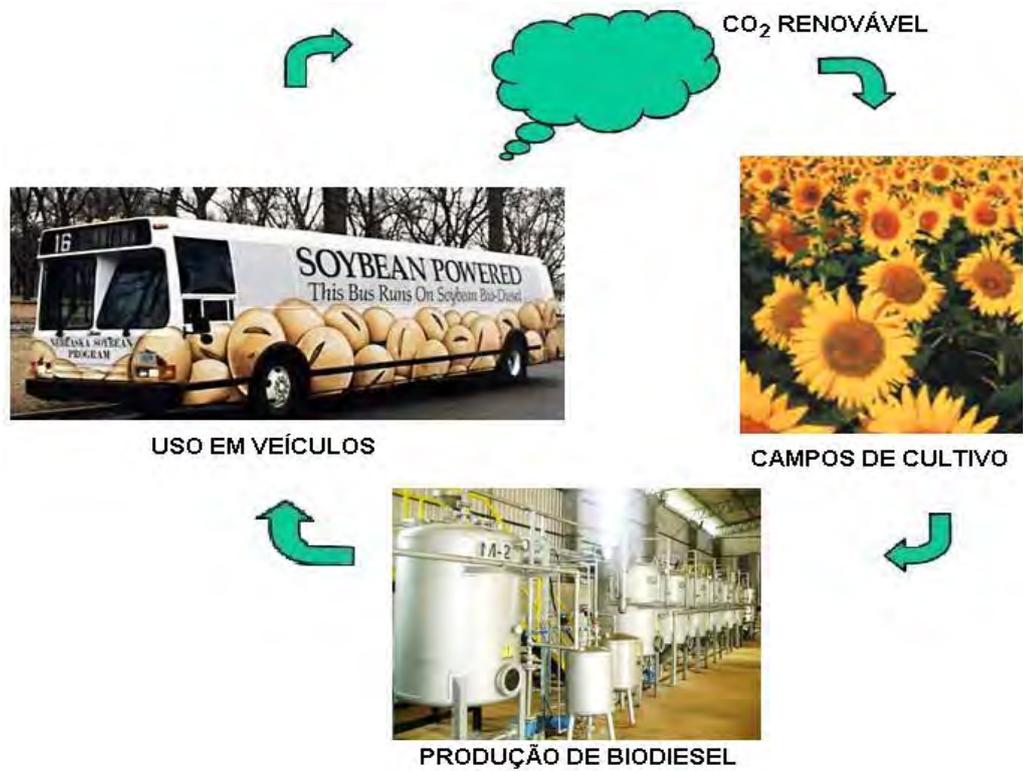


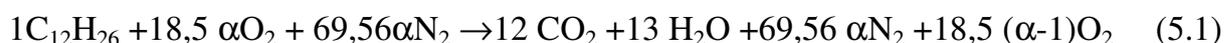
Fig. 5.5 Ciclo do CO₂ para o Biodiesel [NBF, 2007]

5.2 EMISSÕES DE CO₂ SEGUNDO O COMBUSTÍVEL

As quantidades de CO₂ emitidas para a atmosfera começam a se constituir em um parâmetro importante a ser determinado nos processos de combustão, uma vez que o gás é um dos responsáveis pelo efeito estufa [CARVALHO e MCQUAY, 2007]. A União Européia, no Protocolo de Kyoto, concordou em reduzir suas emissões de CO₂ em 8 % entre 2008 – 2012, em referência ao valor de 1990 [EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 1999]. Os cálculos das taxas de emissões de CO₂ para os combustíveis analisados são dados a seguir.

5.2.1 QUEIMA DE DIESEL EM MCI

A fórmula química mais geral do óleo Diesel segundo Lacava (2000) é C₁₂H₂₆ e a sua massa específica é 0,948 ton/m³. A equação no caso de excesso de ar na combustão do diesel é:



Na reação de combustão estequiométrica com ar tem-se: 528 g de CO₂ por 170 g de óleo Diesel. Segundo a massa específica do óleo Diesel tem-se: 528 ton de CO₂ por 196,76 m³ de óleo diesel, ou seja: 2,683 ton de CO₂ por m³ de óleo diesel.

5.2.2 QUEIMA DE GASOLINA E ETANOL EM MCI

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Esses hidrocarbonetos são, em geral, mais "leves" do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formadas por moléculas de menores cadeias carbônicas (normalmente de 4 a 12 átomos de carbono). Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações. [PETROBRAS, 2007]

A adição de álcool é obrigatória devido à lei federal. Atualmente está em vigor a Resolução nº. 35 da ANP (Agência Nacional do Petróleo), de 22/02/06, determinando que o percentual de mistura de álcool anidro nas gasolinas seja, a partir do dia 1º de março de 2006, de 20%. Esta Resolução se aplica a toda a gasolina (Gasolina Comum, Gasolina Supra, Gasolina Petrobras Podium e Gasolina Premium).

A fórmula química da gasolina é C₈H₁₈ (octano) e a sua massa específica é 0,75 ton/m³ [PERRY e CHILTON, 1973]. A equação, no caso de excesso de ar, da combustão da gasolina é:



Na reação de combustão estequiométrica com ar tem-se: 352 g de CO₂ por 114 g de gasolina. Segundo a massa específica da gasolina tem-se: 352 ton de CO₂ por 152 m³ de gasolina, ou seja: 2,316 ton de CO₂ por m³ de gasolina.

Fazendo referência à Resolução nº. 35 da Agencia Nacional do Petróleo (ANP – Brasil), no estado anidro, o álcool etílico é miscível na gasolina, o que permite o uso em automóveis de uma mistura que reduz o consumo de gasolina e dispensa o uso de antidetonantes, a porcentagem tem variado ao longo dos anos entre 20 a 25 % em base volumétrica. [CARVALHO e McQUAY, 2007]. Portanto, como o álcool etílico é C₂H₅OH, massa específica de 0,79 ton/m³ e fazendo a sua reação de combustão estequiométrica com ar tem-se: 88 g de CO₂ por 46 g de álcool, em consequência: 1,511 ton de CO₂ por m³ de álcool.

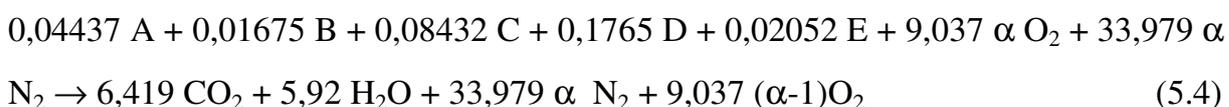


5.2.3. QUEIMA DE BIODIESEL EM MCI

A massa específica do biodiesel proveniente de óleo de soja transesterificado com metanol, segundo o B.H.U.G (2006) é 0,878 ton/m³. O biodiesel é composto por

uma grande variedade de ácidos graxos. Os principais ácidos, seus respectivos pesos moleculares e fórmulas químicas são apresentados na Tab. 5.2. O biodiesel possui em forma geral as mesmas propriedades ou similares, com pequenas variações, que o óleo diesel convencional e pode ser misturado em qualquer proporção com o diesel obtido do refino do petróleo.

A equação no caso de excesso de ar na combustão do biodiesel (óleo de soja) seria:



Da reação de combustão estequiométrica com ar tem-se: 282,45 g de CO₂ por 100 g de biodiesel. Segundo a massa específica do biodiesel tem-se: 282,45 ton de CO₂ por 113,88 m³ de biodiesel, ou seja, 2,48 ton de CO₂ por m³ de biodiesel.

Tabela 5.2. Peso molecular e fórmula química do biodiesel (óleo de soja) [NATIONAL BIODIESEL FOUNDATION, 2007]

Ácido graxo	Peso (%)	Peso Molecular (g)	Formula
Palmítico (A)	12	270,46	C ₁₅ H ₃₁ CO ₂ CH ₃
Estearico (B)	5	298,52	C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ CH ₃
Oléico (C)	25	296,5	C ₁₇ H ₃₃ CO ₂ CH ₃
Linoléico (D)	52	294,48	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₃
Linolenico (E)	6	292,46	CH ₃ (CH ₂ CH=CH) ₃ (CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₃

5.3 CICLO DO CO₂ PARA O BIODIESEL

A utilização da biomassa (óleos vegetais) para geração de energia também irá gerar CO₂, mas, esta biomassa é oriunda dos campos de cultivo que consumiram, durante seu crescimento pela fotossíntese, exatamente a mesma quantidade desse gás que será devolvida à atmosfera após seu uso final. Como esta opção só faz sentido se considerar uma área cultivada onde estão crescendo continuamente plantas que virão a produzir a energia de que a sociedade necessita, o balanço de CO₂ é continuamente quase nulo, não afetando o efeito estufa.

No caso de usar totalmente Biodiesel (B100) e tendo-se em conta o ciclo fechado do carbono no caso de usar biocombustíveis (ciclo de vida da produção de biodiesel, absorção do CO₂ nos campos de cultivo) tem-se, segundo Sheehan (1998), uma redução de 78,45 % nas emissões de CO₂ comparadas com o óleo diesel. Portanto, no caso de se usar B100, tem-se 0,578 ton de CO₂ por m³ de biodiesel. Da mesma forma, considerando o ciclo do CO₂ no caso de se usar álcool na mistura com a gasolina tem-se 0,309 ton de CO₂ por m³ de álcool (ciclo de vida da produção de álcool) [SILVEIRA *et al*, 2009], [Rev. VEJA, 2008]. Na Fig. 5.6 apresentam-se um resumo das emissões de CO₂ segundo o combustível utilizado. Levando em conta os ciclos de carbono tanto para o biodiesel e o álcool, podem-se calcular as emissões de CO₂ das correspondentes usinas na fabricação dos dois produtos. A saber, na fabricação do álcool (fermentação da cana) se emitem 3,092 ton CO₂/m³ [Rev. VEJA, 2008], já para na fabricação de biodiesel (transesterificação de óleo de soja) se emitem 1,213 ton CO₂/m³ [SHEEHAN, 1998].

O biodiesel é o único combustível alternativo renovável que se pode usar diretamente em qualquer motor diesel, sem a necessidade de realizar algum tipo de modificação. Como as suas propriedades são similares ao diesel derivado do petróleo, podem se misturar ambos em qualquer proporção, sem nenhum tipo de inconveniente. A mistura mais comum é 20% de biodiesel com 80% de diesel, denominada B20.

5.4 EMISSÕES EM TONELADAS DE CO₂ NA FROTA VEICULAR BRASILEIRA

Os fatores de emissões para CO₂ foram calculados a partir dos combustíveis comumente usados no mercado Brasileiro, incluindo o biodiesel, tanto puro como misturado. Por outro lado, a quantidade em média de CO₂ emitida por um automóvel ao ano foi computada a partir destes combustíveis. Usando os dados providenciados pela ANFAVEA e DENATRAN em 2009, as emissões de CO₂ da frota gasolinera e petroleira no Brasil e a redução de tais emissões no caso de se começar a usar biodiesel (puro e misturado) vão ser calculados a seguir.

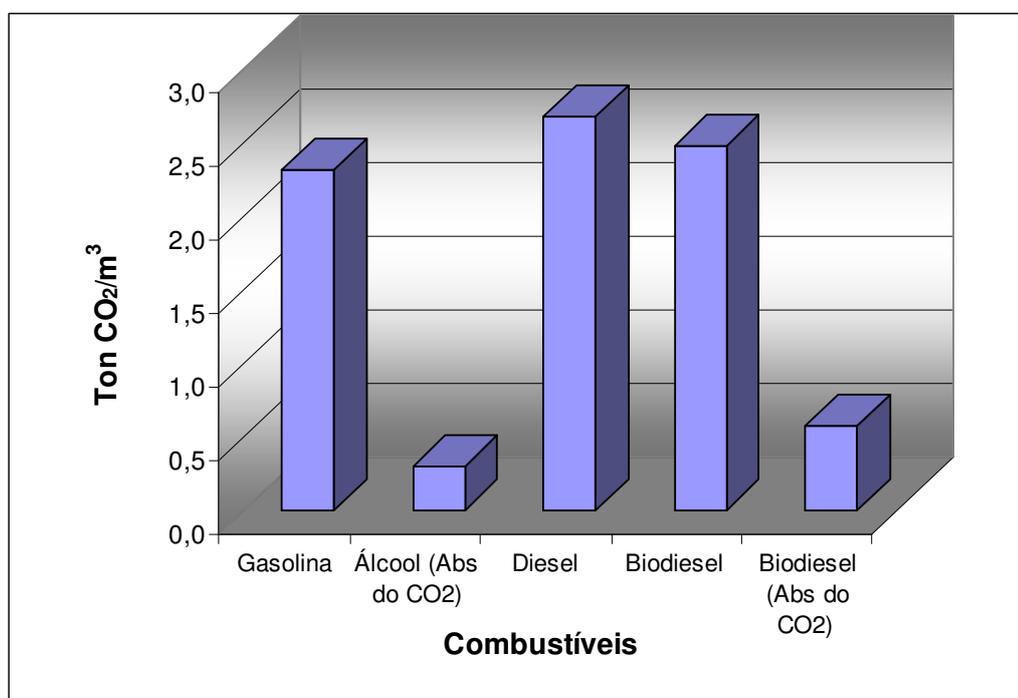


Figura 5.6. Emissões de CO₂ segundo o combustível utilizado

Para obter as emissões dos veículos em ton de CO₂ por ano, será considerado que um veículo a gasolina roda 20 000 km/ano, esta é uma distância média que um veículo brasileiro a gasolina roda no Brasil por ano. Este parâmetro foi calculado considerando os dados de comercialização e venda do combustível no território Brasileiro, [ANP, 2009], e os dados dos veículos a álcool e a gasolina que se têm no Brasil

[DENATRAN, 2008]. Também foi considerado um consumo de combustível de 10 km/l. Levando em consideração todos estes parâmetros e o cálculo estequiométrico da seção anterior, um veículo a álcool / gasolina emitira 4,23 ton de CO₂ por ano.

A fim de se obter também as emissões em ton de CO₂ por ano, foi considerado nesta vez para um veículo diesel, que roda em média 60000 km/ano. Este parâmetro é levado em conta considerando a distância média que um veículo diesel roda no Brasil, dados da ANP com relação à venda deste combustível assim como o numero total de veículos diesel que tem se no Brasil [ANP, 2009] e [DENATRAN, 2008]. Foi considerado ainda um consumo de combustível de 5 km/l.

Levando em consideração todos estes parâmetros e o cálculo estequiométrico da seção anterior, um veículo diesel emitiria 32,202 ton de CO₂ por ano. A Fig. 5.7 mostra as emissões de CO₂ para as misturas de biodiesel. No caso do biodiesel (B100), uma redução de 78,45% para emissões de CO₂ (reciclagem do CO₂) foi considerada.

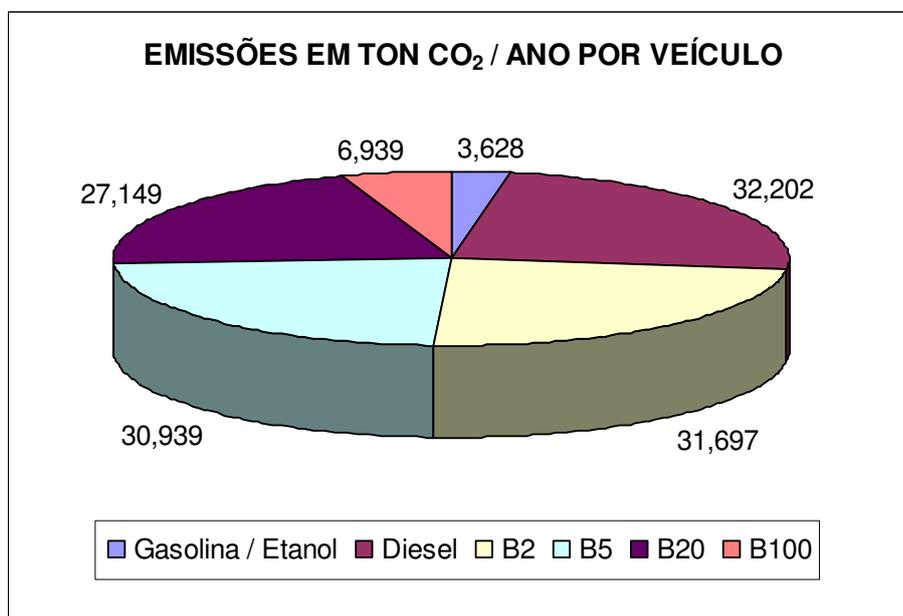


Figura.5.7. Emissões de CO₂ por veículo por ano. Gasolina /álcool (25% álcool e 75% gasolina), B2 (2% Biodiesel e 98% de Diesel). [CORONADO *et al*, 2009]

5.5 EMISSÕES DE CO₂ PARA OS ÚLTIMOS 5 ANOS NA FROTA BRASILEIRA DIESEL

Segundo dados do Departamento Nacional de Transito, DENATRAN - Brasil, a frota de veículos a óleo diesel evoluiu nos últimos cinco anos do seguinte modo (Tab. 5.3). Considerando que a frota veicular diesel no Brasil, rode 60.000 km/ano usando óleo diesel com um consumo médio de 5 km/l e considerando nos últimos cinco anos (Dez/2003 – Jan/2009), as emissões de CO₂ foram 106,18 Mton CO₂. Por outro lado, se o combustível fosse óleo diesel misturado com biodiesel em distintas porcentagens (B2, B5, B20, B100), nota-se claramente uma diminuição nas emissões de CO₂. Na Fig. 5.8 comparam-se as emissões em ton de CO₂ ao usar 100% de óleo diesel e na utilização de misturas de biodiesel (B2, B5, B20, B100) nos últimos cinco. A diminuição nas emissões de CO₂ é claramente observada conforme a porcentagem de biodiesel se incrementa.

Tabela. 5.3. Evolução da frota veicular a diesel no Brasil nos últimos cinco anos. [DENATRAN, 2008]

TIPO DE VEICULO	DEZ/2003	JAN/2009	DIFERENÇA
Caminhão	1572444	1944397	371953
Caminhão trator	223136	341327	118191
Microônibus	162684	233544	70860
Ônibus	304010	402509	67339
Total	2262274	2921777	659503

5.6 BENEFÍCIOS CONSIDERANDO A INSERÇÃO DE BIODIESEL NO MERCADO DE COMBUSTÍVEIS BRASILEIROS

Para estes cálculos foram necessários dados sobre o número de veículos produzidos no Brasil em um ano, foi escolhido o ano de 2008; os dados foram obtidos

da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (por tipo de combustível) – ANFAVEA (vide na Tab. 5.4). Trabalhando no mesmo esquema que os itens anteriores, considera-se que toda a frota de veículos a gasolina / álcool rode 20.000 km/ano e que a frota veicular diesel rode 60.000 km/ano com um consumo médio de combustível de 5 km/litro. Sendo assim, as emissões de CO₂ para a frota veicular Brasileira no ano 2008 foi de 16.60 Mton CO₂.

A Tab. 5.5 e a Fig. 5.9 mostram com detalhes os valores em Mton de CO₂ por ano para os combustíveis analisados.

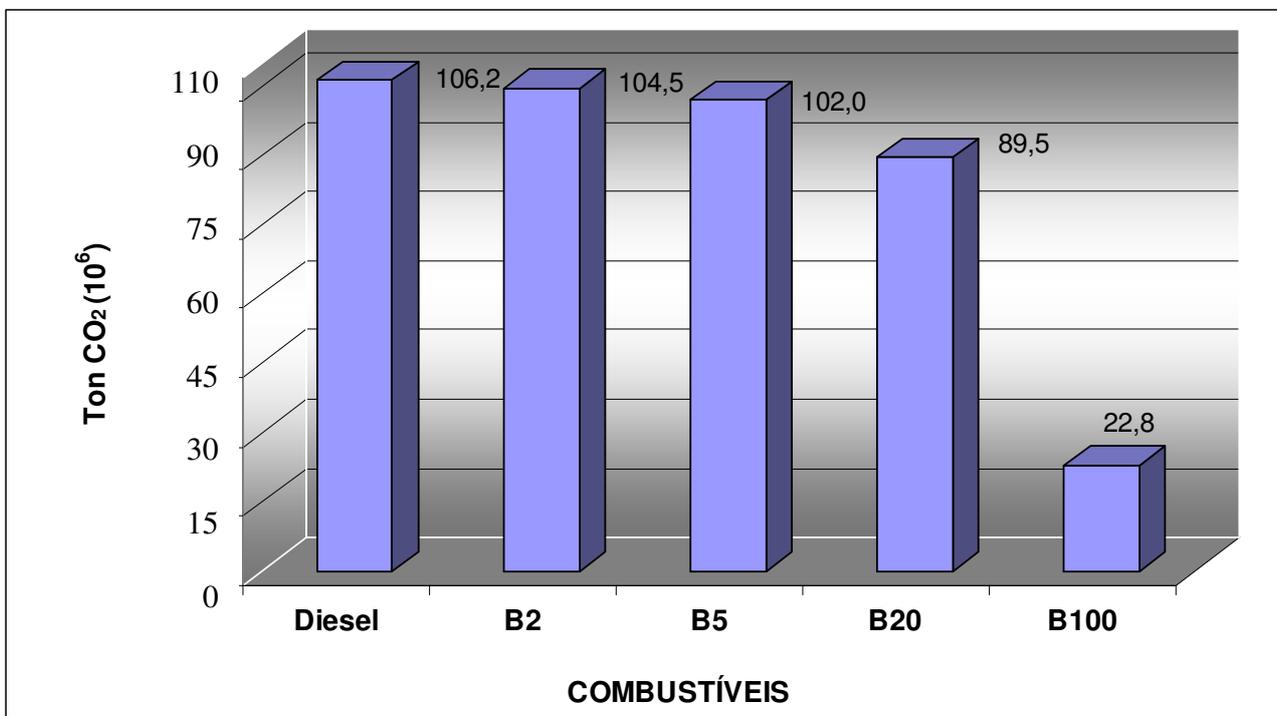


Figura 5.8. Emissões de CO₂ segundo o tipo de combustível para os últimos cinco anos, frota veicular diesel – Brasil. [CORONADO *et al*, 2009]

No caso de houver a obrigatoriedade da mistura de 2, 5 e 20% do biodiesel com óleo diesel em todo o país, o total de emissões de CO₂ reduzir-se-ia conforme mostrado na Fig. 5.10.

Tabela. 5.4. Número de veículos por tipo de combustível - 2008 [ANFAVEA, 2009]

VEICULOS						
A:	JAN	ABR	AGO	OUT	DEZ	TOTAL
<i>Gasolina</i>	54815	57878	54600	58105	24719	633966
<i>Flex Fuel</i>	175988	214735	225779	204234	60663	2243648
<i>Diesel</i>	23364	28526	31653	34890	11666	338362
TOTAL	254167	301139	312032	297229	97048	3215976

Tabela 5.5. Emissões de CO₂ da Frota veicular nacional produzida em 2008 segundo o tipo de combustível [ANFAVEA, 2009]

Veículos a:	Nº de Veículos	ton CO₂/m³ por veículo	ton CO₂/ano
<i>Gasolina</i>	633966	1,814	2681255
<i>Flex Fuel *</i>	2243648	1,814 / 0,309	3412712
<i>Diesel</i>	338362	2,683	10895861
Total	3215976	-	16608719

* Considerando que 30% das vezes estes veículos usem gasolina e 70% das vezes usem álcool.

5.7 COMENTARIOS SOBRE EMISSÕES DE CO₂

Da Fig. 5.6 observa-se que o combustível que menos emite CO₂ na atmosfera é o álcool etílico e o que mais emite CO₂ é o óleo diesel. O biodiesel apresenta uma situação similar ao óleo diesel. Os altos níveis de CO₂ no biodiesel se devem a uma mais completa combustão do mesmo, pelo fato de conter na sua composição química mais moléculas de oxigênio que o óleo diesel, tendo como consequência também a redução nas emissões de CO.

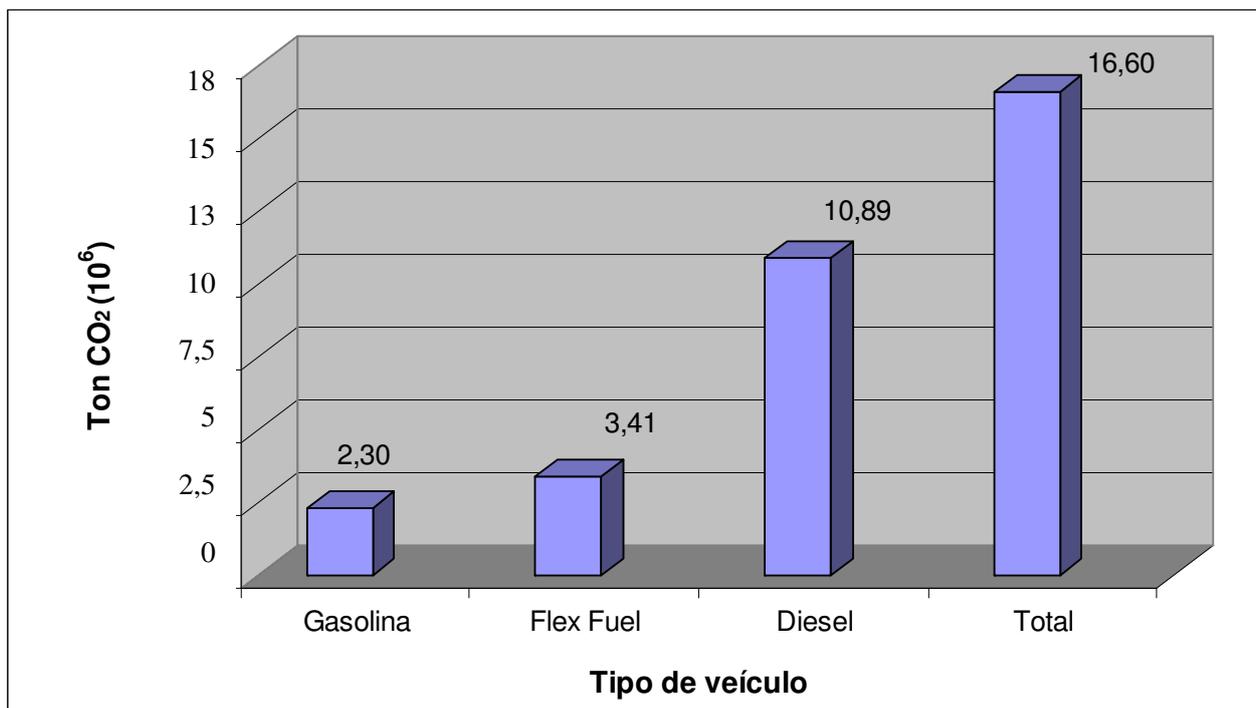


Figura5.9. Emissões de CO₂ segundo o tipo de combustível. [CORONADO *et al*, 2009]

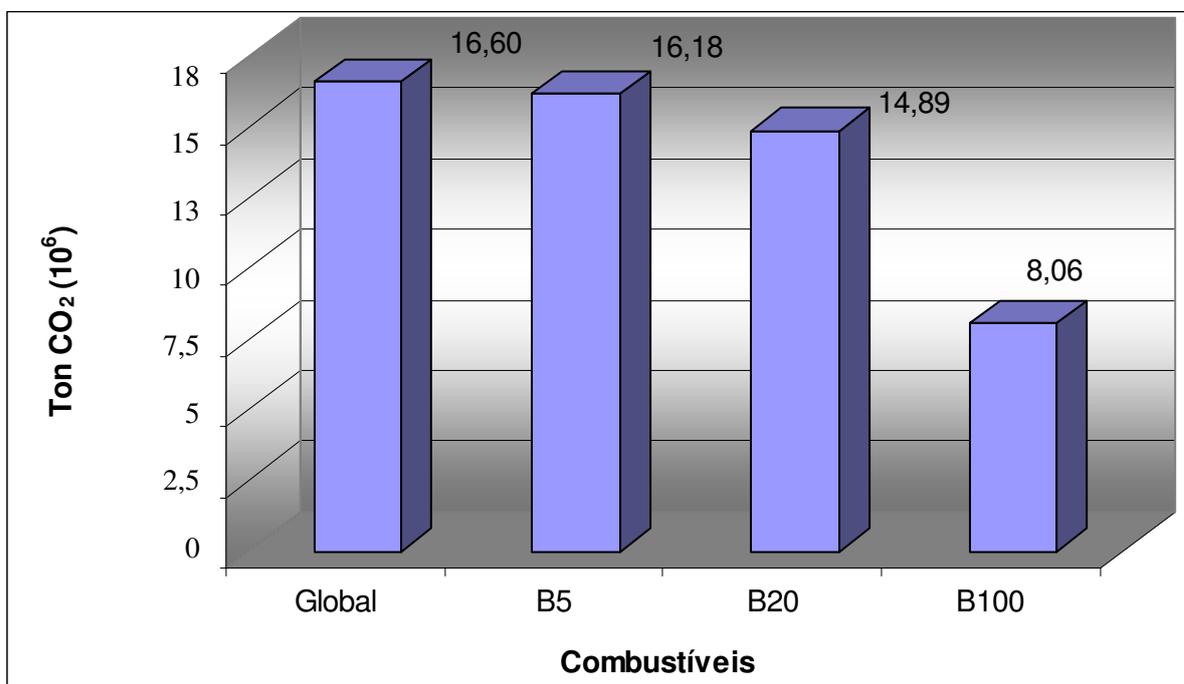


Figura 5.10. Diminuição das emissões de CO₂ da frota veicular nacional em 2008 se fosse substituído o diesel pelo B5, B20 e B100 na matriz energética de combustíveis. [CORONADO *et al*, 2009]

A principal vantagem é que o CO₂ emitido do biodiesel na atmosfera pode ser considerado como reabsorvido pelos campos de cultivos pelo processo da fotossíntese (ciclo de vida do biodiesel). Por isso, os níveis de emissões usando este tipo de biocombustível são 78,45% mais baixos em comparação com o óleo diesel. Portanto, ter-se-ia 0,578 ton de CO₂/m³ usando biodiesel (B100).

A frota veicular a diesel no Brasil no período indicado (Dez. 2003 a Jan. 2009), incluindo caminhões, caminhões tratores, microônibus e ônibus, aumentou em 659 503 veículos, os quais emitiram para a atmosfera 106,18 Mton de CO₂. Se esta frota veicular estivesse utilizando 2% de biodiesel na mistura com óleo diesel, as emissões de CO₂ se reduziria em 1,6%. Com 5% de biodiesel na mistura, as emissões reduzir-se-iam em 3,9%. Com 20% de biodiesel na mistura, as emissões reduzir-se-iam em 15,7%.

A produção de veículos nacionais por tipo de combustível do ano 2008 totalizou 3 215 976 veículos, sendo os veículos “Flex Fuel” os que mais se produzem, seguidos pelos veículos a gasolina e diesel. Estes veículos emitiram, no ano de 2008, 16,61 Mton de CO₂. O Brasil possui cerca de 186 milhões de habitantes (estimativa do IBGE, 2006), por tanto isto representaria um valor de 0,089 ton CO₂/hab. Se na matriz energética de combustível fossem utilizadas as misturas de biodiesel (B20) para os veículos diesel, as emissões totais de CO₂ considerando o resto de veículos (flex fuel, gasolina e álcool) totalizariam 14,89 Mton de CO₂, o que significa 10,29% menos que o total.

Este pequeno valor se deve a que a maioria de veículos produzidos no Brasil é do tipo Flex Fuel e gasolina. Por isso que o interesse de países desenvolvidos é substituir não somente o óleo diesel pelo biodiesel, mas também substituir a gasolina consumida por outros biocombustíveis. Esta explicação está em consonância com a intenção anunciada (Jan 2006) pelo presidente dos Estados Unidos na sua visita ao Brasil de substituir 20% da gasolina consumida por biocombustíveis, [EXAME, 2007].

CAPITULO 6

EFICIÊNCIA ECOLÓGICA EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA USANDO BIODIESEL

6.1 INTRODUÇÃO

A proteção do meio ambiente é um dos problemas mais freqüentes. E atualmente a diminuição dos índices de contaminação de substâncias tóxicas no meio ambiente, produzidas pelo setor industrial e o setor de transporte automotor, é uma das tarefas mais importantes que se está levando em conta na maioria dos países industrializados. É necessário que ambos os setores adotem futuras estratégias para reduzir a emissão de poluentes à atmosfera, com a finalidade de prevenir as concentrações perigosas no ar. Tais poluentes no ar exercem uma influência nociva sobre os organismos vivos, piorando as condições de vida e produzindo danos inclusive na mesma infra-estrutura urbana.

Anualmente na atmosfera se desprendem aproximadamente 700 milhões de toneladas de monóxido de carbono, 150 milhões de toneladas de óxidos de nitrogênio, 200 milhões de toneladas de partículas sólidas, 200 milhões de toneladas de dióxidos de enxofre. A maioria destas substâncias é produzida pelo setor de transportes. Atualmente, os motores de combustão interna (MCI) consomem perto de 85% da energia que se consome na terra, dos quais os motores dos veículos a constituem em grande parte. Os gases de exaustão que contêm substâncias tóxicas representam um dos fatores mais perigosos de poluição do meio ambiente. [PATRAKHALTSEV *et al*, 1993].

A metodologia proposta neste capítulo analisa a eficiência ecológica em motores de combustão considerando as concentrações separadas dos gases emitidos (CO_2 , SO_2 , NO_x , MP). O parâmetro de eficiência ecológica (ϵ) foi proposto pelos pesquisadores CARDU e BAICA (1999a) para ciclos de vapor usando carvão e foi ampliado por

Salomon (2003) para plantas com ciclo combinado que usam gás natural, motores de combustão interna e ciclos avançados usando biomassa como combustível. A eficiência ecológica avalia o impacto ambiental causado pelas emissões nos MCI, considerando a combustão de 1 kg de combustível e não a quantidade de gases liberados na geração de uma unidade de potência.

6.2 O DIÓXIDO DE CARBONO EQUIVALENTE

O dióxido de carbono equivalente ($(CO_2)_e$), é um fator de concentração de poluentes empírico e foi definido por CARDU e BAICA (1999_b). Para o cálculo deste coeficiente, o valor máximo permitido de concentração de CO_2 é dividido pelos correspondentes padrões de qualidade de ar para o NO_x , SO_2 e MP (material particulado) em 1 hora. A expressão para determinar o CO_{2e} é a seguinte:

$$(CO_2)_e = (CO_2) + 80 (SO_2) + 50 (NO_x) + 67 (MP) \quad (6.1)$$

As unidades dos componentes químicos na Eq (6.1) são em kg por kg de combustível. Nesta mesma Eq, o dióxido de enxofre equivalente, $(SO_2)_e = 80(SO_2)$, o óxido de nitrogênio equivalente $(NO_x)_e = 50(NO_x)$ e o material particulado equivalente $(MP)_e = 67(MP)$. O melhor combustível do ponto de vista ecológico é aquele que apresenta a mínima quantidade de $(CO_2)_e$ (dióxido de carbono equivalente) originado a partir de sua queima. Para quantificar o impacto ambiental, é definido um indicador poluente (Π_g) de acordo com a seguinte expressão:

$$\Pi_g = \frac{(CO_2)_e}{Q_i} \quad (6.2)$$

Onde $(CO_2)_e$ em kg/kg (kg por kg de combustível), Q_i em MJ/kg é o PCI (poder calorífico inferior) e (Π_g) em kg/MJ é o indicador poluente.

6.3 EFICIÊNCIA ECOLÓGICA

A eficiência ecológica é definida como um indicador que permite a avaliação do impacto ambiental das emissões gasosas, neste caso de motores de combustão interna em meios de transporte, comparando o indicador poluente (emissões de CO_{2e}) e os padrões de qualidade de ar existentes. A eficiência da conversão é também considerada um fator determinante nas emissões específicas. De acordo a CARDU e BAICA (1999_a e 1999_b), CARDU e BAICA (2001), a eficiência ecológica pode ser determinada pela equação:

$$\varepsilon = \left[\frac{0,204\eta}{\eta + \Pi_g} \text{Ln} (135 - \Pi_g) \right]^{0,5} \quad (6.3)$$

Onde, “ε” é o coeficiente que define a intensidade de impacto ambiental dos motores de combustão interna (eficiência ecológica), este coeficiente engloba os seguintes aspectos: composição do combustível, tecnologia de combustão, indicador de poluição e eficiência na conversão (η). O valor de “ε” é diretamente proporcional à eficiência dos motores de combustão interna e inversamente proporcional ao valor do indicador poluente (Π_g). Uma situação é considerada insatisfatória do ponto de vista ecológico quando ε = 0, mas quando ε = 1 indica uma situação ideal. De acordo com a classificação de combustíveis, a queima do hidrogênio puro teria 0% de impacto ao meio ambiente, enquanto que a queima do enxofre causaria 100% de impacto. (Tab. 6.1)

Tabela 6.1. Características de combustíveis virtuais [VILLELA e SILVEIRA, 2007].

Combustível	S %	CO ₂ (kg/kg combustível)	Q _i (Mj/kgf)	Π _g (kg/MJ)	ε
Hidrogênio	-	0	10742	0	1
Enxofre	100	1400	10450	134	0

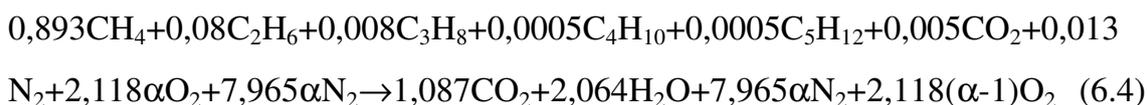
Motores a gasolina (ciclo Otto) operam com uma relação ar combustível (A/C) entre 12 e 18 [HEYWOOD, 1988], por outro lado, motores a gasolina operam com um excesso de ar (α) entre 0,8 e 1,3 [COLLMUS e FREIBERGER, 1945], mostrando que motores a gasolina operam com queima pobre, estequiométrica e rica. Portanto neste capítulo se considerará 30% de excesso de ar para motores a gasolina e álcool. Em geral, tanto motores diesel como de gasolina sempre operam com excesso de ar ($\alpha > 1$). O gás natural também pode ser queimado em motores do ciclo Otto, nesse caso é recomendado um excesso de ar de 40% segundo Goto e Narusawa (1996). Por outro lado é recomendado um excesso de ar entre 1,46 e 1,64 no caso do metano. [TAYLOR, 1985]; em consequência será considerado um excesso de ar de 40% no caso de usar gás natural.

Apesar de ser tóxico, o monóxido de carbono (CO) não é considerado como um gás de efeito estufa. Portanto este gás não será levado em conta nos cálculos. Por outro lado, o NO_x emitido durante a combustão depende da composição do combustível, temperatura de operação, projeto dos queimadores e câmara de combustão. Na seção “toxicidade nos motores de combustão interna” se apresenta os fatores de emissão dos diferentes combustíveis analisados ao longo do presente capítulo.

No capítulo anterior foram calculados os fatores de emissão dos diversos combustíveis que são queimados num MCI; neste capítulo serão usados os mesmos fatores de emissão mais o cálculo da queima de gás natural em MCI também.

6.4. QUEIMA DO GAS NATURAL EM MCI

Adotando-se a composição volumétrica do gás natural fornecido pela COMGAS: CH_4 (metano) 89,3%; C_2H_6 (etano) 8%; C_3H_8 (propano) 0,8%; C_4H_{10} e C_5H_{12} (butano e pentano) 0,1%; CO_2 (dióxido de carbono) 0,5% e N_2 (nitrogênio) 1,3%. Com esta composição a sua massa molecular é $17,689 \text{ g}\cdot\text{gmol}^{-1}$ e, sua densidade é $789,68 \text{ kg/Nm}^3$. A equação no caso de excesso de ar na combustão de gás natural é:



6.5 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA ECOLÓGICA

A Tab. 6.2 mostra uma comparação entre os principais combustíveis analisados: A Fig. 6.1 mostra os valores de eficiência ecológica encontrados para os quatro combustíveis analisados: gás natural, diesel, gasolina, Biodiesel (B100 e B20), e por último a Fig. 6.2 mostra os valores de eficiência ecológica em função da eficiência em MCI.

6.6 RESULTADOS

O uso de biodiesel puro (B100) ou uma mistura com diesel (B20) em motores de combustão interna especialmente do tipo ignição por compressão representa uma excelente opção do ponto de vista ecológico.

Tabela 6.2. Comparação dos resultados das emissões, [CORONADO *et al*, 2009].

Emissões poluentes (kg/kg de combustível)	Gás. Nat.	Diesel	Gasolina *	Álcool **	Biodiesel B20	Biodiesel B100	Diesel / B100
CO _{2e}	2,727	8,529	5,452	3,269	7,502	3,423	2.5
MP	1,71 · 10 ⁻⁵	15,27 · 10 ⁻³	1,920 · 10 ⁻³	1,920 · 10 ⁻³	14,21 · 10 ⁻³	9,931 · 10 ⁻³	1.5
NO _x	4,412 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻²	5,5 · 10 ⁻²	5,5 · 10 ⁻²	4,04 · 10 ⁻²	4,2 · 10 ⁻²	0.9
SO ₂	1,213 · 10 ⁻⁶	3 · 10 ⁻²	0,2 · 10 ⁻³	-	2,4 · 10 ⁻²	-	-
CO ₂	2,704	3,106	2,413	0,391	2,61	0,658	4,7
Total (kg/kg de combustível)	2,704	3,161	2,472	0,448	2,689	0,71	4,4
Efic. Ecol. (%)	91,95	77,34	82,84	84,97	78,94	87,58	0,8

* Gasolina com 25% de Álcool etílico.

** Considerando o ciclo do etanol

Os níveis de emissão em motores de combustão interna usando biodiesel puro (B100) são: 0,658 kg/kg de combustível para o CO₂, 0,042 kg/kg de combustível para o NO_x e 0,009931 kg/kg de combustível de material particulado MP. No caso de usar 20% de biodiesel misturado com 80% diesel (B20) os níveis de emissão são: 2,61 kg/kg de combustível para o CO₂, 0,024 kg/kg de combustível para o SO₂, 0,0404 kg/kg de combustível para o NO_x e 0,01421 kg/kg de combustível de material particulado MP. O total de emissões para o diesel em comparação com o biodiesel (B100) é 4,4 vezes a mais, baseados na relação de kg/kg de combustível. Em termos de eficiências ecológicas, as características de um MCI usando diesel, biodiesel B100 e biodiesel B20 são respectivamente 77,34%, 87,58% e 78,94%, considerando uma eficiência térmica nos MCI de 30%. Os estudos mostram que o uso de biodiesel como combustível líquido, desde um ponto de vista ecológico quantitativo, é melhor que o diesel, apresentando os mais altos valores de eficiência ecológica.

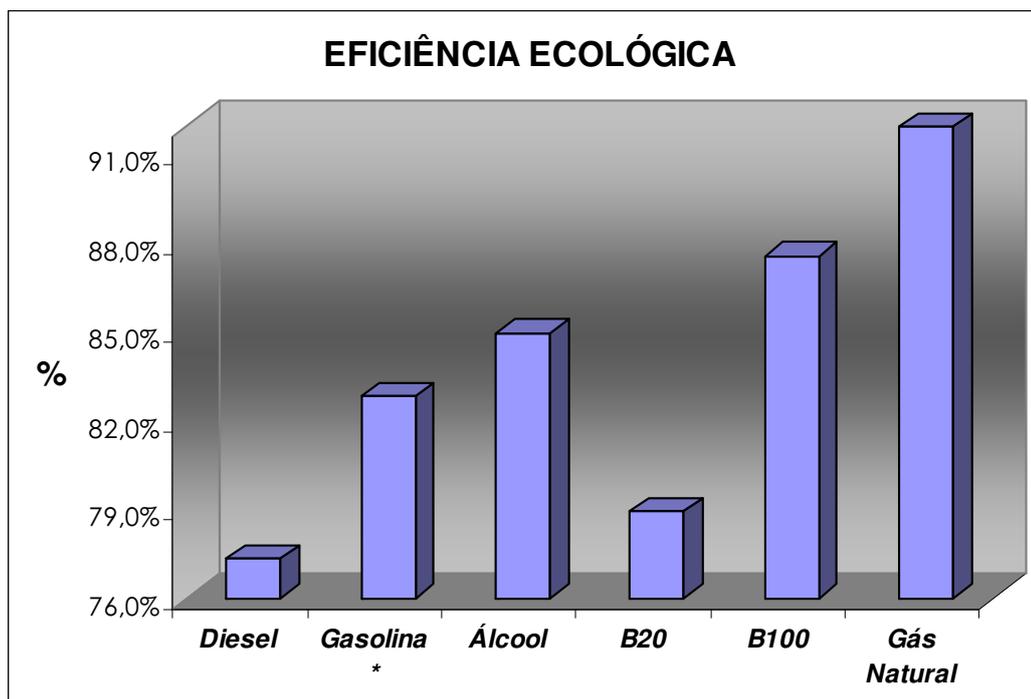


Figura 6.1. Eficiência ecológica do Diesel, Gasolina, B20 e B100, [CORONADO *et al*, 2009]. *Gasolina com 25% de Álcool Etílico.

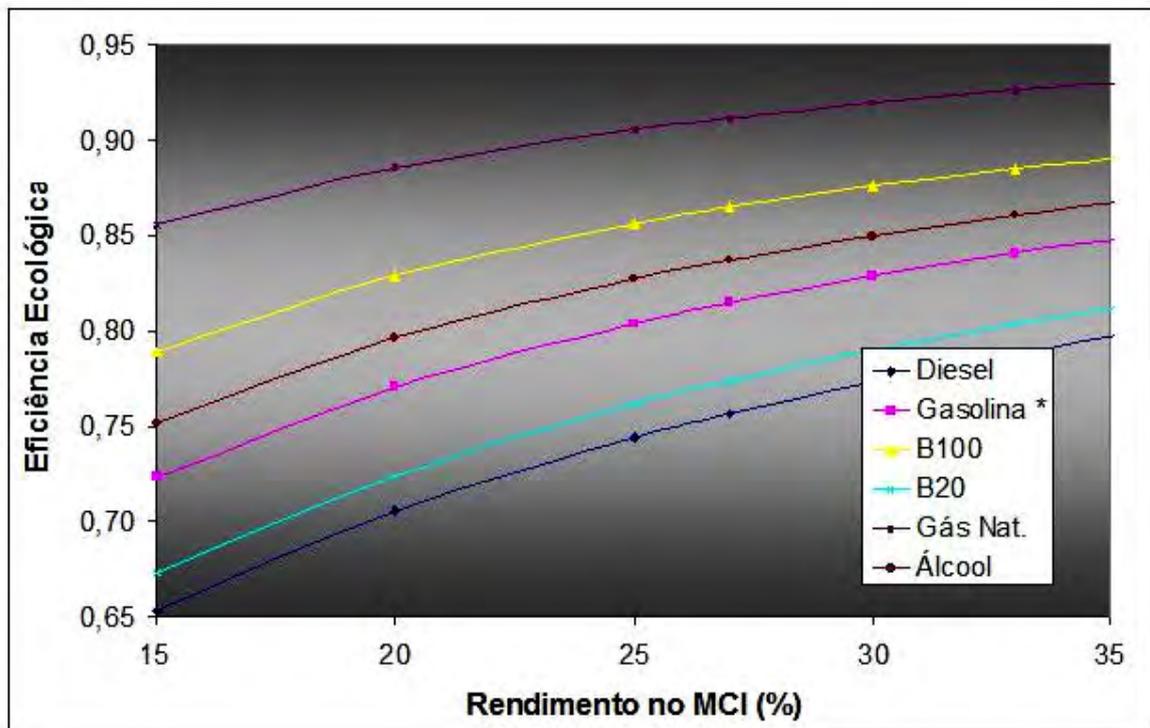


Figura 6.2. Variação da Eficiência Ecológica em função do rendimento no MCI [CORONADO *et al*, 2009]. * Gasolina com 25% de Álcool Etílico.

CAPITULO 7

PRINCIPAIS CONCEITOS DA ANÁLISE EXERGÉTICA E A PLANTA DE BIODIESEL EM ESTUDO

7.1 ENTROPIA

Em 1865, Rudolf Clausius denominou o conceito de Entropia e declarou a Primeira e Segunda Lei da seguinte forma: “A energia do universo é constante”- “A entropia do universo tende a aumentar”. Ele propôs o nome de entropia, baseado na palavra grega “τροπη” (trope) que quer dizer transformação, escolhendo-a, por parecer similar à palavra energia e pela relação entre elas, [PALMA, 2007].

A chave na interpretação da Segunda Lei da Termodinâmica foi a explicação dos processos irreversíveis. A entropia é uma propriedade extensiva do sistema e nunca diminui em um sistema isolado ($\Delta S \geq 0$).

Em resumo, o primeiro princípio estabelece que sempre há a conservação de energia. O segundo princípio relaciona a direção da transferência de energia e a sua qualidade, ou seja, pode-se afirmar se um processo é possível ou não de acontecer na prática e por último, mostra que não há uma equivalência total entre trabalho e calor estabelecendo uma série de relações para os sistemas termodinâmicos.

Kotas (1985) define que, a qualidade de uma forma de energia desordenada, caracterizada por entropia, é variável e depende da forma de energia, dos parâmetros da energia e do meio de referência. Entende-se por energia desordenada: a energia interna da matéria, a radiação térmica, a energia química e a energia associada com fluxos turbulentos.

7.2 HISTORIA DA EXERGIA

O conceito de exergia começou a ser esclarecido há dois séculos quando o francês Nicolas L. Sadi Carnot (1796 – 1832) desenvolveu o primeiro trabalho que deu origem ao Segundo Princípio da Termodinâmica, introduzindo a idéia de quantificar o trabalho máximo. Gibbs e Maxwell, na segunda metade do século XIX, continuando com o trabalho de Carnot, deram forma ao conceito de “available energy” que definiram como a propriedade pela qual se mede a capacidade de causar mudanças, devido ao desequilíbrio com o meio ambiente da respectiva substância em análise. [KOTAS, 1985].

Mas foi Z. Rant quem em 1956 propôs o termo exergia, “exergie”, do alemão, isto é “exergy”, do inglês [SZARGUST, 1988]. Kotas (1985) traz um desenvolvimento metodológico mostrando passo a passo a análise para um equipamento e para uma planta térmica. De acordo com Szargut (1988) foi F. Bosnjakovic, professor e pesquisador Croata, que trabalhou na Alemanha, quem iniciou o moderno desenvolvimento da análise exérgica.

Na Europa, Bosnjakovic marcou o começo do desenvolvimento sobre o tema em 1935, com a frase: “fight the irreversibilities”. Ele propôs a aplicação prática do conceito de exergia, que ele denominava capacidade de trabalho técnico. J. Keenan começou a publicar trabalhos referentes ao conceito de exergia adaptando o conceito de Gibbs de “Available Energy of the Body and Medium”, que foi denominado de disponibilidade “availability”, aplicado aos processos de engenharia; ele usou o conceito de exergia para distribuir os custos de eletricidade e de vapor que se produzia numa planta de cogeração, sendo que o valor econômico do vapor de água estava na sua exergia e não na energia [TSATSARONIS, 1993]. Keenan contribuiu assim de grande maneira para o desenvolvimento da termoeconômi, [PALMA, 2007].

7.3 EXERGIA E ESTADO DE REFERÊNCIA

7.3.1 AMBIENTE (ESTADO DE REFERÊNCIA)

O ambiente (estado de referência), como um conceito peculiar à análise exergética, é um corpo (ou meio) muito grande no estado de equilíbrio termodinâmico perfeito. Assim, este ambiente conceitual não possui nenhuma gradiente ou diferenças que envolvem pressão, temperatura, energia química, energia cinética ou potencial magnético e, então, não há a menor possibilidade de se produzir trabalho oriundo de qualquer forma de interação entre partes do ambiente, [TUNA, 1999].

Utiliza-se na prática da análise exergética o ambiente como a referência com a finalidade de avaliar a exergia. Neste trabalho o ambiente é modelado como um sistema compressível simples, grande em extensão, e uniforme em temperatura T_0 e pressão P_0 . Os valores para P_0 e T_0 requeridos para análises subsequentes como condições ambientais típicas, são 0,101325 MPa e 298,15 K. Porém, para aplicações diversas, a temperatura T_0 e a pressão P_0 podem ser especificadas diferentemente. Por exemplo, podem ser considerados T_0 e P_0 como a temperatura e pressão ambiente média, respectivamente. Se o sistema usa ar atmosférico, por exemplo, T_0 seria especificada como a temperatura média do ar, [TUNA, 1999], [SILVEIRA, 1998].

7.3.2. EXERGIA

Foram dados diferentes nomes para esta função termodinâmica, como: “*trabalho técnico máximo*”, denominado pelo alemão E. Schmidt, em 1953; “*energia não degradada em calor*”, pelo francês Gibert, em 1955; e “*ectalpia*” (rendimento calórico), denominada pelo alemão U. Grigull, em 1945. Já em 1956 o engenheiro esloveno Zaron Rant propôs a palavra “*exergia*”. Daí o termo exergia ganhou a aceitação mundial e só nos Estados Unidos houve resistência para adotar esta palavra sugerindo o uso do termo “*essergia*” (essência de energia) e energia disponível, [PALMA, 2007].

A energia não pode ser criada nem destruída, só transformada e sempre se conserva, mas em cada transformação haverá sempre uma parte perdida, ao contrário da exergia, que é uma propriedade extensiva, pode ser destruída e não é conservada. Rant sugeriu a palavra exergia, também propôs a palavra Anergia, considerando que esta é a parte que não pode ser aproveitada da energia, portanto, energia é a soma de tudo aquilo que pode ser aproveitado (exergia) mais a parte que não é utilizada (anergia).

$$\text{Energia} = \text{Exergia} + \text{Anergia} \quad (7.1)$$

Ou seja, a exergia é a parte da energia que pode ser completamente convertida em qualquer outra forma de energia. Pode se dizer também que a exergia é a parte nobre da energia ou a parcela que pode ser convertida em calor e/ou trabalho. Exergia também é a essência da energia e/ou a disponibilidade (availability) da energia. Por último, para calcular a exergia é necessário que se defina qual é o estado de referência.

Quanto mais um sistema se aproxima do equilíbrio, a exergia se aproxima de zero. Por exemplo, quando o mineral ferro é extraído da terra, ele tem uma exergia de 252 MJ, no entanto, como este é melhorado no processo de produção de aço, o seu conteúdo exergético é incrementado até 6750 MJ, [AYRES *et al*, 2001].

A exergia pode ser entendida também como o potencial de um material para causar dano, [AYRES, 1998]. O conteúdo exergético de um recurso natural pode ser interpretado como a medida da sua qualidade, potencial útil ou sua habilidade para render um “trabalho útil” [AYRES e AYRES, 1999], conseqüentemente a exergia pode medir a qualidade e quantidade de um recurso energético.

O conteúdo exergético de uma substância pode também servir como indicador de como ela reage com o meio ambiente, possivelmente causando dano aos seres humanos ou a outros organismos. Por exemplo, a produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha usado permite reciclar um resíduo industrial e doméstico com elevado

conteúdo exergético. Apesar de que o biodiesel final possua uma elevada exergia em comparação com o óleo virgem, o reuso deste óleo minimiza o fluxo de resíduos e reduz o impacto ao meio ambiente nos percursos das águas e no solo, [TALENS *et al*, 2006].

Segundo Kotas (1985) e Szargut (1988) a exergia pode se dividir em quatro partes: cinética, potencial, termomecânica e química.

$$Ex = Ex^{Cinética} + Ex^{Potencial} + Ex^{Térmica} \quad (7.2)$$

$$Ex^{Térmica} = Ex^{Tm} + Ex^{Ch} \quad (7.3)$$

$$Ex^{Tm} = Ex^{\Delta T} + Ex^{\Delta P} \quad (7.4)$$

Portanto a exergia é:

$$Ex = Ex^{Cinética} + Ex^{Potencial} + Ex^{\Delta T} + Ex^{\Delta P} + Ex^{Ch} \quad (7.5)$$

A exergia cinética é a própria energia cinética quando a velocidade relativa considerada é a da superfície da terra.

$$Ex^{Cinética} = m \frac{ve^2}{2} \quad (7.6)$$

A exergia potencial é também igual à energia potencial quando o referencial é a superfície do local avaliado, por exemplo, a superfície da terra.

$$Ex^{Potencial} = m \cdot g_c \cdot Z_o \quad (7.7)$$

A exergia termodinâmica ou física é definida como sendo o trabalho máximo obtido em processos reversíveis quando uma quantidade de matéria é levada do estado inicial (P e T) ao estado do equilíbrio de pressão e temperatura de referência (P_0 e T_0) do ambiente. Se uma região do espaço dispõe de pressão e temperatura maior que o ambiente, nesse caso existe um potencial com relação ao meio. Se a pressão e temperatura do sistema se igualam ao do meio, se diz que atingiu-se o estado inativo, restrito, e não se tem mais capacidade de gerar trabalho ou calor. [SZARGUST, 1988].

Kotas (1985) explica que a energia cinética e potencial são formas de energia ordenada e, portanto totalmente conversíveis em trabalho, já a exergia térmica é uma forma de energia desordenada. O chamado estado de referência é representado pela atmosfera, pelos mares, oceanos e pela crosta terrestre.

Para processos reais, a exergia de entrada em um componente da planta é sempre maior que a exergia de saída, sempre e quando não se aplica uma força externa (trabalho) sobre ele. Essa falta de balanço se deve as irreversibilidades presentes no processo. Segundo Wall (1998) a diferença conceitual destas duas perdas se deve as irreversibilidades.

A interação de calor que acontece com o meio ambiente de forma reversível é dada por:

$$Q_{\text{Rev}} = T_0 (S_0 - S_1) \quad (7.8)$$

Onde:

T_0 = Temperatura do ambiente (K)

S_1 = Entropia (kJ/K)

S_0 = Entropia do estado de referência (kJ/K)

A exergia termomecânica específica pode ser decomposta em duas outras partes, uma referente à temperatura ($ex^{\Delta T}$), e a outra referente à pressão ($ex^{\Delta P}$), assim pode-se descrevê-la para gases ideais como: [ANDRADE, 2001]

$$ex^{Tm} = \left\{ C_p \cdot \left[(T - T_0) - T_0 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right] \right\} + R \cdot T_0 \cdot \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (7.9)$$

Simplificando ainda mais a Eq (7.11), pode-se calcular a exergia conhecendo as propriedades entalpia, entropia e a temperatura de referência.

$$ex^{Tm} = (h - h_0) - T_0 (s - s_0) \quad (7.10)$$

Em sistemas térmicos produtores de potência, o trabalho real é sempre menor que o trabalho máximo, pois a cada transformação vão existir perdas e destruições, gerando perdas exergéticas.

O componente químico da exergia é a capacidade de um fluxo de produzir trabalho devido ao seu desequilíbrio químico com o meio ambiente ou estado de referência. Segundo Kotas (1985) exergia química é a máxima quantidade de trabalho obtido quando a substância é trazida desde o estado ambiental (T_0 e P_0) ao equilíbrio termodinâmico e químico completo com o meio de referência.

Existem valores padrões de exergia química de substâncias inorgânicas, com valores padrões de temperatura e pressão, 25 °C e 1 atm, respectivamente. Para combustíveis gasosos e produtos de combustão (fluxos gasosos) para o cálculo de exergia química, se aplica a seguinte equação: [AYRES *et al*, 2001]

$$Ex^{Ch} = \sum_i N_i \cdot y_i + R \cdot T_0 \cdot y_i \cdot \ln y_i \quad (7.11)$$

Onde, y_i é a exergia química da i -ésima substância (J/kg); N_i , é a fração molar da i -ésima substância; R é a constante universal dos gases (J/kg.K). T_0 , temperatura (K).

No caso de combustíveis preferentemente líquidos e sólidos, a determinação da exergia não é tão simples, isto porque estes combustíveis são soluções de numerosos compostos químicos usualmente de natureza desconhecida. Segundo Szargut (1988) e Kotas (1985) a relação de exergia química com o poder calorífico inferior (PCI), para combustíveis sólidos e líquidos, é a mesma que para substâncias químicas puras. Essa relação denominada pela letra grega φ é a seguinte:

$$\varphi = \frac{b^0}{(PCI)^0} \quad (7.12)$$

Onde: b^0 é a exergia química e o PCI é o Poder calorífico inferior, kJ/kg. Para combustíveis líquidos, a relação φ é adimensional é expressa na seguinte fórmula experimental:

$$\varphi = 1,0401 + 0,1728 \cdot \frac{h}{c} + 0,0432 \cdot \frac{o}{c} + 0,2169 \cdot \left(1 - 2,0628 \cdot \frac{h}{c} \right) \quad (7.13)$$

Onde, c,h,o são as frações mássicas do C, H e O respectivamente, nesta expressão, o efeito do enxofre já está incluído na correlação.

7.4 PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

Os processos encontrados na natureza têm algum grau de irreversibilidade. Somente no plano ideal são possíveis aqueles processos que não geram atrito e nem transferência de calor. Todos os processos irreversíveis podem ser identificados por três características básicas:

- Durante a operação há sempre dissipações de energia;
- Acontecem espontaneamente e numa única direção;
- Para acontecerem no sentido inverso é necessária a introdução de energia

A irreversibilidade (I), que corresponde a parcela degradada de trabalho útil disponível é calculada pela Eq 7.14.

$$I = \sum Ex_{i,Entrada} - \sum Ex_{i,Saida} \quad (7.14)$$

7.5 ANÁLISE TERMOECONÔMICA

Segundo Logrado (2000) nos anos 30, os custos de venda de vapor e de eletricidade produzidos em instalações de cogeração eram determinados fundamentalmente levando em conta o conteúdo energético do vapor, obtendo-se um custo de energia elétrica muito inferior aos das instalações que produziam só energia elétrica. O custo do vapor se deveria associar a sua “disponibilidade (exergia)” e não a seu conteúdo energético de modo a considerar a quantidade de energia associada.

Segundo Tsatsaronis (1993), até finais da década de 1950, se começou o desenvolvimento formal das bases da moderna termoeconomia em dois grupos de pesquisa, o primeiro deles formado por Robert Evans e Myron Tribus (UCLA) e o segundo grupo formado por R. A. Gaggioli e E. F. Obert da Universidade de Wisconsin. O primeiro grupo avaliou processos de dessalinização através da análise exérgica, atribuindo custos aos fluxos exérgicos e balanço de custos para cada componente do sistema. O segundo grupo aplicou a contabilidade de custos exérgicos na seleção de tubulações de vapor e seu isolamento.

A metodologia usada por Evans e Tribus foi formalizada somente em 1970, num trabalho de El-Sayed e Evans, que marcou a introdução dos métodos de cálculo de

otimização. Com o objetivo de determinar os custos baseados na Segunda Lei, desde 1970, tem-se desenvolvido várias metodologias de análise termoeconômica.

Na atualidade existem duas metodologias principais: o método de contabilidade de custos (teoria de custos exergéticos) usando os custos médios como uma base para a valoração racional de custos; e o método de otimização (Análise Funcional Termoeconômica), que utiliza os custos marginais para minimizar os custos dos produtos de um sistema ou componentes. A otimização termoeconômica mais completa, foi a “Análise Funcional Termoeconômica”, que, segundo Valero, Torres e Lozano (1989), foi desenvolvida por vários pesquisadores como Evans, et al (1980), Frangopoulos (1984), Von Spakovsky (1986), usando como base o trabalho apresentado por Evans e Tribus (1965). O método tenta a otimização de um projeto de uma planta não existente, minimizando uma função objetivo, [PALMA, 2007].

No Brasil, Nogueira elaborou uma análise exergética da degradação da estratificação térmica em tanques de armazenamento para estabelecer a estratégia ideal do consumo de energia. Silveira aplicou o Método de Análise Funcional Termoeconômica de Frangopoulos para projeto de um sistema de cogeração aplicado a uma indústria de celulose, otimizando os valores de pressão e temperatura de vapor vivo, [SILVEIRA e NOGUEIRA, 1992], [TUNA, 1999].

De acordo com o método matricial de Valero (VALERO *et al*, 1986), Silveira apresentou a análise termoeconômica em nível de programação linear, como critério para a seleção de sistemas de cogeração com uso de turbina a vapor e turbina a gás, demonstrando a viabilidade do emprego do gás natural nos sistemas pesquisados (SILVEIRA *et al*, 1996).

Em 1998, Silveira desenvolveu uma nova metodologia de otimização termoeconômica para o tratamento de sistemas energéticos abordando aspectos econômicos associados ao conceito de exergia para auxiliar nas decisões de seleção de equipamentos e escolha do modo de operação otimizando o projeto de plantas

térmicas. Nesse trabalho, utilizando os conceitos da elaboração do Diagrama Funcional Termoeconômico de Frangopoulos, (1987), Silveira determinou os custos específicos de produção de calor, frio e potência e utilizou-os na equação do Custo Exergético da Manufatura, apresentado neste trabalho, como sendo os custos de produção dos insumos relacionados a potência térmica e elétrica (comprada da rede ou produzida na cogeração). [SILVEIRA, 1998]; [SILVEIRA e TUNA, 1999], [TUNA, 1999].

Em 1985, G. Tsatsaronis propôs o uso da palavra *exergoeconomia* em lugar de *termoeconomia*, para uma mais clara caracterização da combinação das análises exergéticas e econômicas.

7.6 DESCRIÇÃO DA PLANTA DE BIODIESEL EM ESTUDO

A planta considerada para análise termoeconômica da produção de biodiesel, que será abordada no próximo capítulo, é um processo produtivo que foi simulado computacionalmente por Zhang no software HYSYS Plant NetVers 2.1.3 desenvolvido pela Hyprotech Ltd. [ZHANG *et al*, 2003a] [ZHANG *et al*, 2003b]. Os quatro processos estudados por Zhang, somente o processo N° 1 (Produção de biodiesel usando óleo vegetal virgem, metanol e catalisadores alcalinos) será considerado neste trabalho. A seguir, apresenta-se uma breve descrição do processo assim como os dados usados para a simulação computacional.

7.6.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO - HYSYS

O procedimento para processo de simulação envolve a definição no programa dos principais componentes químicos utilizados na produção de biodiesel, seleção de um modelo termodinâmico, escolha da capacidade da planta, escolha das apropriadas unidades de operação, assim como a definição das principais propriedades termodinâmicas (vazão, temperatura, pressão e outras condições). Na biblioteca virtual do programa se encontra informação disponível para fixar os principais componentes

químicos do processo: metanol, glicerol, hidróxido de sódio e água. Zhang (2003) utilizou óleo de canola como matéria-prima do biodiesel. Considerando as frações mássicas que compõem este óleo, o ácido oléico apresenta a maior porcentagem dos ácidos graxos que fazem parte deste óleo, portanto Zhang escolheu o “triolein” $C_{57}H_{104}O_6$ para representar o óleo de canola no programa HYSYS. Para o estudo termoeconômico (do próximo capítulo) se utilizará a fração mássica dos principais ácidos grassos que compõem o óleo de canola no programa HYSYS, mas na parte de misturas com outros componentes químicos, especificamente na saída do reator de transesterificação, será utilizado o “triolein” para simular o processo.

Para simular o fluxo de biodiesel produzido, Zhang utilizou o “metil oleato” $C_{19}H_{36}O_2$ como substância representativa do Biodiesel no HYSYS. Esta formulação química é muito similar aquelas utilizadas por outros pesquisadores da área para fixar a composição química do biodiesel, [KNOTHE, 2006].

Para aqueles componentes não disponíveis na biblioteca virtual do programa, tais como: triolein, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, Zhang (2003) os definiu utilizando a ferramenta do programa HYSYS chamada “Hypo Manager”.

Finalmente, Zhang escolheu o modelo termodinâmico NRTL (non-random two liquid”) para prever coeficientes e componentes na fase líquida. O mesmo modelo do HYSYS será usado para subsidiar a análise termoeconômica.

O óleo de canola (triolein) é a melhor alternativa porque não concorre com a soja, a principal cultura agrícola no Brasil. Os grãos de canola produzidos no Brasil têm 38% de óleo, segundo informações da Embrapa/Trigo, de Passo Fundo. A soja tem 18%. Além disso, como biocombustível, é possível aproveitar os grãos que não tem excelente qualidade para a venda. Outro ponto a favor é que a canola constitui a terceira maior *commoditie* do mundo, responsável por 16% da produção de óleos vegetais.

7.6.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Na Tab. 7.1 são apresentadas as principais propriedades e frações mássicas dos fluxos na entrada e saída para o processo da Fig. 7.1. A Fig. em questão apresenta o digrama do processo em geral cujas etapas principais são descritos a seguir:

Transesterificação: A reação de transesterificação ocorre com uma relação molar 6:1 (metanol:óleo), 1% de hidróxido de sódio (com relação ao óleo em base mássica), uma temperatura de reação de 60° e 400 kPa. A vazão do metanol é de 117,2 kg/h (o metanol reciclado é de 111 kg/h), a vazão de hidróxido de sódio anidro é de 10 kg/h. Estes fluxos são bombeados e introduzidos no “reator de transesterificação”. O óleo virgem é aquecido antes da entrada no reator. O fluxo de saída do reator segue para o equipamento de destilação.

Recuperação do metanol: Na saída do equipamento de destilação a vácuo, se recupera aproximadamente 94% do metanol do fluxo de biodiesel, proveniente do reator de transesterificação. A destilação a vácuo é usada para manter a temperatura abaixo de 150 °C. O metanol extraído nesse processo é misturado com o fluxo de metanol fresco no começo do processo de transesterificação. O fluxo de saída do destilador é enviado para uma coluna de lavagem (antes o fluxo é resfriado num trocador de calor a fim de diminuir a temperatura até 60 °C) Vide Fig 7.1.

Lavagem: O objetivo desta etapa é separar o metanol residual, glicerol e catalisador do biodiesel. No processo é adicionado 11 kg/h de água a 25 °C. Todo o glicerol do processo (128 kg/h) contém: 81% de glicerol, 8% de água, 3% de metanol e 9% de hidróxido de sódio. Vide Fig 7.1

Purificação do biodiesel: O reator para purificação do biodiesel trabalha em vácuo a fim de manter as temperaturas suficientemente baixas de modo a evitar a degradação do biodiesel. Um condensador é utilizado para separar do biodiesel, a água e metanol remanescente. O biodiesel com uma pureza de 99,65% é obtido como

líquido destilado a 194 °C e 10 kPa. O óleo que não é convertido em biodiesel também poderia ser introduzido novamente no reator de transesterificação.

Purificação da glicerina: Depois da etapa de neutralização e uma vez que o hidróxido de sódio foi removido, o fluxo contém 85% de glicerol. O fluxo passa por uma etapa de destilação a vácuo para retirar tanto a água como o metanol residual, obtendo-se uma glicerina com 92% de pureza. Vide a Fig 7.1 para visualizar o processo em detalhe.

Os dados de entalpia e entropia para cada ponto do processo são obtidos a partir do programa de simulação química HYSYS e são diferentes daqueles achados nas tradicionais tabelas termodinâmicas, por exemplo, da água, ar ou outro componente químico. Neste trabalho, para o cálculo da exergia o que interessa é a variação tanto da entalpia como da entropia, $(h-h_0)$ e $(s-s_0)$, de modo que o resultado final, utilizando os dados do programa serão os mesmos, quando do uso de tabelas termodinâmicas impressas ou computadorizadas.

Tabela. 7.1. Principais propriedades do fluxo em cada etapa do processo. [Adaptado do ZHANG *et al.*, 2003]

FLUXO	4	8	5	3	9	10	12	14	16	20	22	17	19	18	23	24
Temp (°C)	25	26,7	25	60	60	28,2	122,34	70	60	50	60	193,7	193,7	414,7	56,2	112
Pres. (kPa)	100	400	100	400	400	20	30	150	110	110	110	10	10	20	40	50
Vazão mássica (kg/h)	117,2	238,39	10	1050	1288,4	111,19	1177,2	1177,2	1060,21	128	122,31	7,82	999,88	52,50	9,02	113,29
Fração mássica																
Metanol	1,0	0,956	0,0	0,0	0,092	1,0	0,006	0,006	0,003	0,03	0,032	0,388	0,0	0,0	0,363	0,0
Óleo	0,0	0,0	0,0	1,0	0,041	0,0	0,045	0,45	0,050	0,0	0,0	0,0	0,0	1	0,0	0,0
Biodiesel	0,0	0,0	0,0	0,0	0,779	0,0	0,853	0,853	0,946	0,0	0,002	0,504	0,997	0,0	0,0	0,0
Glicerol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,081	0,0	0,088	0,088	0,0	0,81	0,85	0,0	0,0	0,0	0,0	0,85
NaOH	0,0	0,044	1,0	0,0	0,008	0,0	0,008	0,008	0,0	0,09	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H₂O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,001	0,08	0,117	0,107	0,003	0,002	0,637	0,15
H₃PO₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Na₃PO₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

CAPITULO 8

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA TERMOCONÔMICA PARA A DETERMINAÇÃO DO CUSTO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL INCORPORANDO CRÉDITOS DE CARBONO

Neste capítulo é desenvolvida uma metodologia baseada na utilização do diagrama funcional termoeconômico aplicado na alocação dos custos dos produtos produzidos na planta de produção de biodiesel. Basicamente é desenvolvido um método algébrico, baseando-se na associação da análise de custos sugerida por Silveira (1998), com a análise exérgica incorporando os custos de créditos de carbono pelo CO₂ que é deixado de emitir, ao se usar uma porcentagem de biodiesel no diesel metropolitano da frota interna diesel do Brasil. A metodologia é baseada na identificação das funções do sistema como um todo e de cada unidade individualmente, na construção do diagrama funcional termoeconômico e na formulação do problema de custo de produção de biodiesel e produtos associados. O parâmetro de decisão é denominado de Custo de Manufatura Exérgico – CME.

8.1 IDENTIFICAÇÕES DAS FUNÇÕES DO SISTEMA

Para a determinação dos custos associados ao sistema e para uma melhor compreensão desta etapa, com a finalidade de identificar as várias funções exérgicas do sistema, constrói-se a representação física da configuração da planta de biodiesel apresentada na Fig. 7.1. Na Fig. 8.1 fica estabelecida a função do sistema como um todo e de cada unidade individualmente. Como já foi mencionado no capítulo anterior, a planta em estudo produzira 8000 ton/ano de biodiesel com 8000 horas de operação, O álcool reagente utilizado é metanol e o catalisador básico utilizado é NaOH. Finalmente a temperatura e pressão de reação são 60 °C e 400 kPa respectivamente.

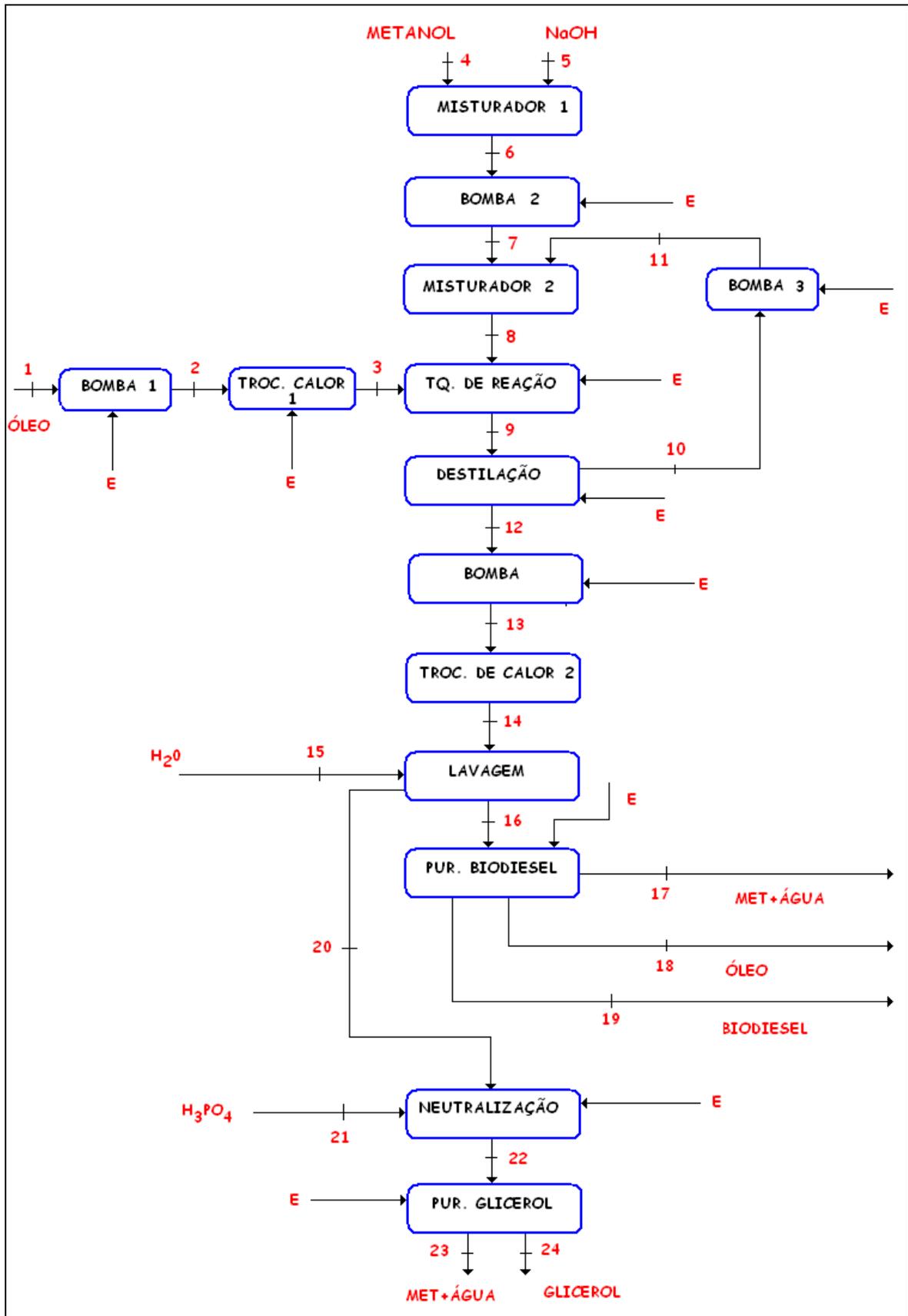


Figura 8.1 Diagrama físico da planta de produção de biodiesel. (E = Eletricidade)

Para o cálculo das substâncias sólidas usadas no processo, foi utilizada a exergia química específica das tabelas de exergia química apresentadas por Szargut (1988). A Tab. 8.1, apresenta os resultados das exergias químicas para as substâncias líquidas e sólidas utilizadas na PPB (Planta de Produção de Biodiesel).

Tabela 8.1. Exergia química das principais substâncias do processo. Relação Molar 6 :1. Temperatura 60 °C e Pressão de 400 kPa.

Substancia	Ponto	Vazão (kg/h)	PCI (kJ/kg)	ϕ^a	Exergia Específica, ex (kJ/kg)	Exergia Total - Ex (kW)
Óleo de canola	1	1050	39700	1,07	42575,42	12417,83
Metanol	4	117,2	21000	1,16	24261,3	789,84
NaOH	5	10	-	-	1873	5,20
Biodiesel	19	999,9	37000	1,07	38717,3	11031,48
Glicerol	24	113,3	19000	1,14	21585,86	679,35
H₂O	15	11	-	-	50	0,15
H₃PO₄	21	15	-	-	1061,22	4,42

^a para mais detalhes vide Cap 7 (Eq 7.12)

Como já dito anteriormente, as propriedades de entalpia e entropia específica para cada ponto do diagrama e aquelas de referência foram tirados do programa HYSYS. Estas propriedades variam e dependem da temperatura, pressão, vazão e fração mássica de cada ponto. A Tab. 8.2 apresenta as frações mássicas de cada ponto e nos anexos se apresenta as principais propriedades termodinâmicas e químicas de cada fluido em cada ponto do processo. A partir do diagrama físico representando na Fig. 8.1, pode ser elaborada a Tab. 8.3 que apresenta todas as características termodinâmicas dos fluxos em cada unidade da planta, estas propriedades são: temperatura, pressão, vazão, exergia química e exergia total.

Tabela 8.2 Frações mássicas dos fluxos em cada unidade da planta. Relação molar 6 :1. Temperatura 60 °C e Pressão de 400 kPa.

Fluxo	Metanol	Óleo	Biodiesel	Glicerol	NaOH	H ₂ O	H ₃ PO ₄
1	-	1	-	-	-	-	-
2	-	1	-	-	-	-	-
3	-	1	-	-	-	-	-
4	1	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	1	-	-
6	0,9214	-	-	-	0,0786	-	-
7	0,9214	-	-	-	0,0786	-	-
8	0,956	-	-	-	0,044	-	-
9	0,091908	0,040959	0,778222	0,080919	0,007992	-	-
10	1	-	-	-	-	-	-
11	1	-	-	-	-	-	-
12	0,006	0,045	0,853	0,088	0,008	-	-
13	0,006	0,045	0,853	0,088	0,008	-	-
14	0,006	0,045	0,853	0,088	0,008	-	-
15	-	-	-	-	-	1	-
16	0,003	0,05	0,946	-	-	0,001	-
17	0,388388	-	0,504505	-	-	0,107107	-
18	-	0,999	-	-	-	0,00099	-
19	-	-	0,997	-	-	0,003	-
20	0,0297	-	-	0,80198	0,0891	0,079208	-
21	-	-	-	-	-	-	1
22	0,03197	-	0,0199	0,8492	-	0,1169	-
23	0,363	-	-	-	-	0,637	-
24	-	-	-	0,85	-	0,15	-

8.2 CÁLCULO DAS IRREVERSIBILIDADES DA PPB

Seguindo as equações do capítulo anterior para cálculo de irreversibilidade, a Tab. 8.3 apresenta a somatoria das irreversibilidades dos equipamentos que constituem a PPB. Na Tab. 8.4 se apresenta as irreversibilidades do sistema correspondente às distintas relações molares e temperaturas de reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Foram calculadas também as irreversibilidades mudando a pressão de reação, mas o resultado final não mudou muito com cada valor da pressão.

Tabela 8.3. Irreversibilidades do sistema. Relação molar 6 :1. Temperatura 60 °C e Pressão de 400 kPa.

UNIDADE	I (kW)	UNIDADE	I (kW)
Bomba 1	3,678	Tanque de destilação	1,438
Trocador de Calor 1	31,511	Bomba 4	6,768
Misturador 1	13,112	Trocador de calor 2	42,002
Bomba 2	4,058	Tanque de lavagem	18,236
Misturador 2	50,415	Purificação do biodiesel	293,374
Bomba 3	47,892	Tanque de neutralização	7,779
Tanque de Transesterificação	857,821	Purificação da glicerina	59,044
TOTAL		1437,129	

Da Tab. 8.3 observa-se que o maior nível de irreversibilidade da planta ocorre no Tanque de Transesterificação, sendo este o principal equipamento de um reator de conversão química, que consome bastante energia elétrica e térmica. Os outros equipamentos que apresentam maiores irreversibilidades são os purificadores, tanto de biodiesel como de glicerina, sendo estes equipamentos de purificação e limpeza com consumo médio de energia elétrica e grande consumo de energia térmica. Finalmente, pela ordem de importância, os trocadores de calor são aqueles com maiores índices de irreversibilidades.

Na Tab. 8.4 apresentam-se as irreversibilidades para distintas temperaturas de reação para cada relação molar do processo de transesterificação. Apesar de já ter sido demonstrado na literatura científica acerca da produção de biodiesel, as relações molares e temperaturas de reação ótimas para conseguir maiores eficiência de conversão química nos processos de transesterificação são: 6:1 e 60°C, respectivamente.

Mediante o cálculo das irreversibilidades da planta em estudo, fica evidente também que as menores irreversibilidades no processo são para uma relação molar de 6:1 e temperatura de reação de 60 °C.

Tabela. 8.4. Irreversibilidades do processo para diferentes relações molares e temperaturas de reação para a produção do biodiesel. Pressão de reação = 400 kPa

ITENS	Temp. de Reação	I (kW)
Rel. Mol 6:1	30 °C	1463,112
	40 °C	1454,451
	50 °C	1445,790
	60 °C	1437,129
Rel. Mol 8:1	30 °C	1573,758
	40 °C	1564,596
	50 °C	1555,434
	60 °C	1546,271
Rel. Mol 10:1	30 °C	1587,361
	40 °C	1577,681
	50 °C	1568,001
	60 °C	1558,321

8.3 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA FUNCIONAL TERMoeCONÔMICO

O diagrama funcional termoeconômico, apresentado na Fig. 8.2, é composto por figuras geométricas que representam as unidades constituintes da planta e os processos que interagem com essa planta, assim como uma rede de linhas que representam as funções unitárias em termos de incrementos exergéticos, de acordo com o método desenvolvido por Silveira (1998).

A anotação adotada neste diagrama funcional é a mesma sugerida por Frangopoulos, este é: [SILVEIRA e NOGUEIRA, 1992]

Y	Funções exergéticas em base incremental;
$Y_{i,j}$	j-ésima entrada à i-ésima unidade;
$Y_{i,k}$	k-ésima saída da i-ésima unidade.

Conforme o diagrama físico apresentado na Fig. 8.1, foi elaborado o diagrama funcional termoeconômico para a planta de produção de biodiesel estudada.

8.4 DETERMINAÇÃO DAS EXPRESSÕES PARA AS FUNÇÕES EXERGÉTICAS

Para determinação das funções exergéticas associadas ao diagrama funcional termoeconômico, serão desprezadas as perdas nas tubulações. Considerando o diagrama físico e os valores das propriedades termodinâmicas de cada fluxo nas etapas do processo, se determina os valores dos fluxos exergéticos em base incremental associados ao diagrama funcional termoeconômico ilustrado na Fig. 8.2. Na Tab. 8.5 apresenta-se o cálculo da exergia física que somada a exergia química (Tab 8.1), permite obter a exergia total e a exergia específica associada aos fluxos.

Tabela 8.5. Características termodinâmicas da Planta de produção de biodiesel. Relação molar 6 a 1. Temperatura de reação, 60 °C e Pressão de reação, 400 kPa.

Ponto	T (°C)	P (kPa)	Vazão (kg/h)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.°C)	Ex. Quim (kW)	Ex (kW)	ex (kJ/kg)
1	25	100	1050	-2612	0,137	12417,832	12417,832	42575,424
2	25	400	1050	-2612	0,178	12417,832	12414,258	42563,170
3	60	400	1050	-2543	0,533	12417,832	12403,477	42526,207
4	25	100	117,2	-7473	1,454	789,840	789,840	24261,300
5	25	100	10	-8766	-26,28	5,203	5,203	1873
6	25	100	126,7	-7574	-0,666	791,930	791,930	22501,580
7	26,7	400	126,7	-7568	-0,260	791,930	787,886	22386,650
8	26,7	400	238,4	-7523	0,677	1541,403	1533,815	23161,643
9	60	400	1288,4	-3253	1,093	13114,557	13089,471	36574,120
10	28,2	20	111,2	-6278	5,886	789,840	785,936	25443,962
11	26,7	400	111,2	-7466	1,857	789,840	786,345	25457,209
12	122,3	30	1177,2	-2721	1,397	12378,541	12360,265	37798,976
13	122,3	200	1177,2	-2723	1,459	12378,541	12353,567	37778,491
14	70	150	1177,2	-2839	0,980	12378,541	12362,305	37805,216
15	25	100	11	-15810	0,364	0,153	0,153	50
16	60	110	1060	-2389	1,103	11711,286	11702,211	39743,359
17	193,7	10	7,82	-4645	5,206	64,006	63,963	29445,649
18	414,7	20	52,5	-1117	1,606	620,272	624,340	42811,862
19	193,7	10	999,9	-2114	2,135	10998,430	10995,046	39586,125
20	50	110	128	-8039	-1,636	647,215	642,010	18056,551
21	25	100	15	-2326	-5,886	4,422	4,422	1061,224
22	60	110	122,3	-8270	0,207	651,942	649,675	19123,700
23	56,2	40	9,02	-12660	1,438	22,146	22,126	8830,569
24	112	50	113,3	-8304	1,176	577,688	573,899	18235,108

As equações que são mostradas a seguir são utilizadas para calcular os incrementos exergeticos em cada etapa do processo segundo o diagrama funcional termoeconômico ilustrado na Fig. 8.2.

UNIDADE 1: Bomba (B1)

$$Y_{1,1} = Y_{0,3} = m_1 \cdot ex_1 \quad (8.1)$$

$$Y_{1,2} = Y_{0,2} = \frac{m_2 \cdot v \cdot \Delta P}{\eta_b} \quad (8.2)$$

$$Y_{1,1} = m_1 \cdot (ex_1 - ex_2) \quad (8.3)$$

UNIDADE 2: Trocador de calor 1 (EX1)

$$Y_{2,2} = Y_{0,1} = Heat.duty \quad (8.4)$$

$$Y_{2,1} = Y_{1,1} \quad (8.5)$$

$$Y_{2,1} = m_2 \cdot (ex_2 - ex_3) \quad (8.6)$$

UNIDADE 3: Misturador 1 (M1)

$$Y_{3,1} = Y_{0,4} = m_4 \cdot ex_4 \quad (8.7)$$

$$Y_{3,2} = Y_{0,5} = m_5 \cdot ex_5 \quad (8.8)$$

$$Y_{3,1} = m_4 \cdot (ex_6 - ex_4) + m_5 \cdot (ex_6 - ex_5) \quad (8.9)$$

UNIDADE 4: Bomba 2 (B2)

$$Y_{4,1} = Y_{3,1} \quad (8.10)$$

$$Y_{4,2} = Y_{0,6} = \frac{m_7 \cdot v \cdot \Delta P}{\eta_b} \quad (8.11)$$

$$Y_{4,1} = m_6 \cdot (ex_6 - ex_7) \quad (8.12)$$

UNIDADE 5: Misturador 2 (M2)

$$Y_{5,1} = Y_{4,1} \quad (8.13)$$

$$Y_{5,2} = Y_{6,1} \quad (8.14)$$

$$Y_{5,1} = m_7 \cdot (ex_8 - ex_7) + m_{11} \cdot (ex_{11} - ex_8) \quad (8.15)$$

UNIDADE 6: Bomba 3 (B3)

$$Y_{6,1} = Y_{6,2} = \frac{m_{11} \cdot v \cdot \Delta P}{\eta_b} \quad (8.16)$$

$$Y_{6,1} = Y_{8,1} \quad (8.17)$$

$$Y_{6,1} = m_{11} \cdot (ex_{11} - ex_{10}) \quad (8.18)$$

UNIDADE 7: Tanque de reação (TR)

$$Y_{7,1} = Y_{2,1} \quad (8.19)$$

$$Y_{7,2} = Y_{5,1} \quad (8.20)$$

$$Y_{7,3} = Y_{7,3} = \frac{m_9 \cdot C_p \cdot \Delta T}{\eta_{TR}} \quad (8.21)$$

$$Y_{7,1} = m_3 \cdot (ex_3 - ex_9) + m_8 \cdot (ex_8 - ex_9) \quad (8.22)$$

UNIDADE 8: Destilação (D)

$$Y_{8,1} = Y_{7,1} \quad (8.23)$$

$$Y_{8,2} = Y_{0,9} = \frac{m_9 \cdot C_p \cdot \Delta T}{\eta_D} \quad (8.24)$$

$$Y_{8,1} = m_{10} \cdot (ex_9 - ex_{10}) \quad (8.25)$$

$$Y_{8,2} = m_{12} \cdot (ex_{12} - ex_9) \quad (8.26)$$

UNIDADE 9: Bomba 4 (B4)

$$Y_{9,1} = Y_{8,2} \quad (8.27)$$

$$Y_{0,10} = Y_{9,2} = \frac{m_{13} \cdot v \cdot \Delta P}{\eta_b} \quad (8.28)$$

$$Y_{9,1} = m_{12} \cdot (ex_{12} - ex_{13}) \quad (8.29)$$

UNIDADE 10: Trocador de Calor 2 (TC2)

$$Y_{10,1} = Y_{9,1} \quad (8.30)$$

$$Y_{10,1} = m_{14} \cdot (ex_{14} - ex_{13}) \quad (8.31)$$

$$Y_{10,2} = Y_{0,15} \quad (8.32)$$

UNIDADE 11: Lavagem (L)

$$Y_{11,1} = Y_{0,15} = m_{15} \cdot ex_{15} \quad (8.33)$$

$$Y_{11,2} = Y_{10,1} \quad (8.34)$$

$$Y_{11,1} = F_{16} \cdot m_{15} \cdot (ex_{16} - ex_{15}) + F_{16} \cdot m_{14} \cdot (ex_{16} - ex_{14}) \quad (8.35)$$

$$Y_{11,2} = F_{20} \cdot m_{15} \cdot (ex_{20} - ex_{15}) + F_{20} \cdot m_{14} \cdot (ex_{14} - ex_{20}) \quad (8.36)$$

$$F_{16} = \frac{m_{16}}{m_{15} + m_{14}} \quad (8.37)$$

$$F_{20} = \frac{m_{20}}{m_{15} + m_{14}} \quad (8.38)$$

UNIDADE 12: Purificador Biodiesel (PB)

$$Y_{12,2} = Y_{0,11} = \frac{m_{16} \cdot C_p \cdot \Delta T}{\eta_{PB}} \quad (8.39)$$

$$Y_{12,1} = Y_{11,1} \quad (8.40)$$

$$Y_{12,1} = Y_{0,1} = m_{17} ex_{17} \quad (8.41)$$

$$Y_{12,2} = Y_{0,2} = m_{18} ex_{18} \quad (8.42)$$

$$Y_{12,3} = Y_{0,3} = m_{19} ex_{19} \quad (8.43)$$

UNIDADE 13: Neutralização (N)

$$Y_{13,1} = Y_{0,14} = m_{21} \cdot ex_{21} \quad (8.44)$$

$$Y_{13,2} = Y_{11,2} \quad (8.45)$$

$$Y_{13,3} = Y_{0,12} = \frac{m_{22} \cdot C_p \cdot \Delta T}{\eta_N} \quad (8.46)$$

$$Y_{13,1} = m_{20} \cdot (ex_{22} - ex_{20}) + m_{21} \cdot (ex_{22} - ex_{21}) \quad (8.47)$$

UNIDADE 14: Purificador Glicerol (PG)

$$Y_{14,1} = Y_{13,1} \quad (8.48)$$

$$Y_{14,1} = Y_{0,4} = m_{23} ex_{23} \quad (8.49)$$

$$Y_{14,2} = Y_{0,5} = m_{24} ex_{24} \quad (8.50)$$

$$Y_{14,2} = Y_{0,13} = \frac{m_{22} \cdot C_p \cdot \Delta T}{\eta_{PG}} \quad (8.51)$$

A seguir na Tab. 8.6 é apresentado um resumo dos valores das funções exergéticas associadas às unidades descritas tanto no diagrama físico e funcional termoeconômico, obtidos nas equações anteriores.

Tabela 8.6. Valores dos fluxos exergéticos associados ao sistema (kW), Relação Molar 6 :1. Temperatura 60 °C e Pressão de 400 kPa no processo de transesterificação.

UNIDADE 1: Bomba (B1)		UNIDADE 9: Bomba (B4)	
Y _{1,1}	12417,831	Y _{9,1}	400,528
Y _{1,2}	0,104	Y _{9,2}	0,069
Y _{1,1}	3,574	Y _{9,1}	6,699
UNIDADE 2: Trocador de Calor (TC1)		UNIDADE 10: Trocador de Calor (TC2)	
Y _{2,2}	20,731	Y _{10,1}	6,699
Y _{2,1}	3,574	Y _{10,1}	8,7389
Y _{2,1}	10,781	Y _{10,2}	50,741
UNIDADE 3: Misturador (M1)		UNIDADE 11: Lavagem (L)	
Y _{3,1}	789,840	Y _{11,1}	0,153
Y _{3,2}	5,2020	Y _{11,2}	8,739
Y _{3,1}	0,013	Y _{11,1}	673,592
UNIDADE 4: Bomba (B2)		Y _{11,2}	689,747
Y _{4,1}	0,013	UNIDADE 12: Purificador Biodiesel (PB)	

Y _{4,2}	0,013		
Y _{4,1}	4,045	Y _{12,1}	673,591
UNIDADE 5: Misturador (M2)		Y _{12,1}	63,962
Y _{5,1}	4,045	Y _{12,2}	624,339
Y _{5,2}	0,409	Y _{12,3}	10995,046
Y _{5,1}	98,183	Y _{12,2}	274,510
UNIDADE 6: Bomba (B3)		UNIDADE 13: Neutralização (N)	
Y _{0,7}	0,016	Y _{13,1}	4,422
Y _{6,1}	343,798	Y _{13,2}	689,747
Y _{6,1}	0,409	Y _{13,3}	1,021
UNIDADE 7: Tanque de Reação (TR)		Y _{13,1}	113,203
Y _{7,1}	10,780	UNIDADE 14: Purificador Glicerina (PB)	
Y _{7,2}	98,183	Y _{14,1}	113,203
Y _{7,3}	29,351	Y _{14,1}	22,125
Y _{7,1}	847,821	Y _{14,2}	573,899
UNIDADE 8: Destilação (D)		Y _{14,2}	5,394
Y _{8,1}	847,821		
Y _{8,2}	53,957		
Y _{8,1}	343,798		
Y _{8,2}	400,528		

8.5 PRINCIPAIS CUSTOS DE INVESTIMENTOS E MANUFATURA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESTUDO

Adotando os custos de Zhang *et al* (2003b), obteve-se a Tab. 8.7 que apresenta os principais custos de investimento da planta.

Tabela 8.7. Custo dos equipamentos e custo capital total de investimento na planta em estudo. 8000 ton/ano e 8000 hrs de operação, [ZHANG *et al*, 2003_b].

Equipamentos da planta	Custo (U\$S)
Unidade de Transesterificação	290 000
Destilação do metanol	140 000
Coluna de lavagem	100 000
Purificação do Biodiesel	157 000
Purificação da glicerina	920 00
Neutralização	21 000
Trocadores de calor	4 000
Bombas	45 000
Outros (sistema de vácuo, etc)	46 000
Custo total do modulo Elemental, C_{BM0}	610 000
Custo total do modulo simples, C_{BM}	810 000
Taxa de contingência, $C_{CF} = 0,18 C_{BM}$	145 800
Custo total do modulo, $C_{TM} = C_{BM} + C_{CF}$	955 800
Custos auxiliares, $C_{AC} = 0,3C_{BM0}$	183 000
Custo capital fixo, $C_{FC} = C_{TM} + C_{AC}$	1 138 800
Capital de trabalho, $C_{WC} = 0,15C_{FC}$	170 820
Custo Total do Investimento $C_{TC} = C_{FC} + C_{WC}$	1 309 620
Investimento produção de Biodiesel, I_{BIO}	1 281 620
Investimento produção de Glicerina, I_{GLI}	28 000

O custo capital fixo inclui três partes: custo total do módulo simples, contingências e custos auxiliares. O custo de módulo simples é a soma dos custos de cada um dos equipamentos no processo. As contingências são definidas como uma fração do custo do modulo simples (18%) com a finalidade de cobrir circunstâncias imprevistas. Custos auxiliares incluem compra do terreno, instalações elétricas e sanitárias. Por último para o custo total de investimento se inclui o custo de capital de trabalho (15 % do custo capital fixo), [ZHANG *et al*, 2003_b]. O custo total de

manufatura se refere ao custo de operação da planta e usualmente dividido em 3 categorias: custos diretos e indiretos de manufatura e custos gerais. Custos diretos (custo de matéria prima - material de consumo, catalisadores, solventes, operação, supervisão, manutenção, controle de qualidade, etc.), custos indiretos (gastos, armazenagem, aluguel, seguros), custos gerais (custos administrativos, de distribuição, venda, de pesquisa e desenvolvimento) [ZHANG *et al*, 2003]. A Tab. 8.8 mostra um resumo dos principais custos operacionais e dos insumos; os custos dos insumos estão diretamente relacionados ao fluxo mássico necessário de cada um dos componentes químicos utilizados na produção de biodiesel.

8.6 DETERMINAÇÃO DO CUSTO EXERGÉTICO DE MANUFATURA

A determinação deste custo é efetuada a partir do modelo estrutural baseado nos custos associados à manufatura em base exergética. A Fig. 8.3 relaciona os custos alocados em função da unidade constituinte do sistema como um todo. O custo de manufatura exergético é constituído fundamentalmente pelos custos dos insumos da planta, custo de operação, custo de manutenção, custo das utilidades (custo da eletricidade e vapor utilizado no processo) e custos administrativos. Esse custo estará influenciado pela venda ou não venda da glicerina (doação) e pelo custo de CO₂ ganho como crédito de carbono refletido no custo do biodiesel. O vapor é utilizado principalmente no tanque de transesterificação como energia térmica para alcançar a temperatura de reação e nas câmaras flash para a recuperação do álcool.

8.7 CREDITOS DE CARBONO NA PRODUÇÃO DE BODIESEL ($C_{CO_2(C.C)}$)

O MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – estabelecido no artigo 12 do Protocolo de Kyoto é um instrumento que busca a redução de gases causadores do efeito estufa, responsáveis pelo aquecimento global da terra, e a contribuição para o desenvolvimento sustentável de países em desenvolvimento.

Tabela. 8.8. Custos de insumos e operacionais. 8000 ton/ano [ZHANG *et al*, 2003b]

Descrição de custos de insumos	(U\$/ano)
Óleo vegetal ($C_{OLEO.INS}$) ^a	8 421 050
Óleo vegetal (Zhang <i>et al</i> , 2003 _b)	4 200 000
Metanol ($C_{MET.INS}$) ^b	484 700
Metanol ($C_{MET.INS}$) (Zhang <i>et al</i> , 2003 _b)	170 000
Catalisador ($C_{CAT.INS}$)	320 000
Utilidades, $C_{UTIL} = C_v + C_{EL}$	128 000
Custo de operação	580 000
Custo de manutenção (6% de C_{FC})	70 000
Custos administrativos (25% de overhead) ^c	1 130 000

^{a,b} Preços cotados no mercado brasileiro em 2008 [Revista Biodiesel, 2008]

^c Os custos administrativos compreendem custos de distribuição, pesquisa e desenvolvimento.

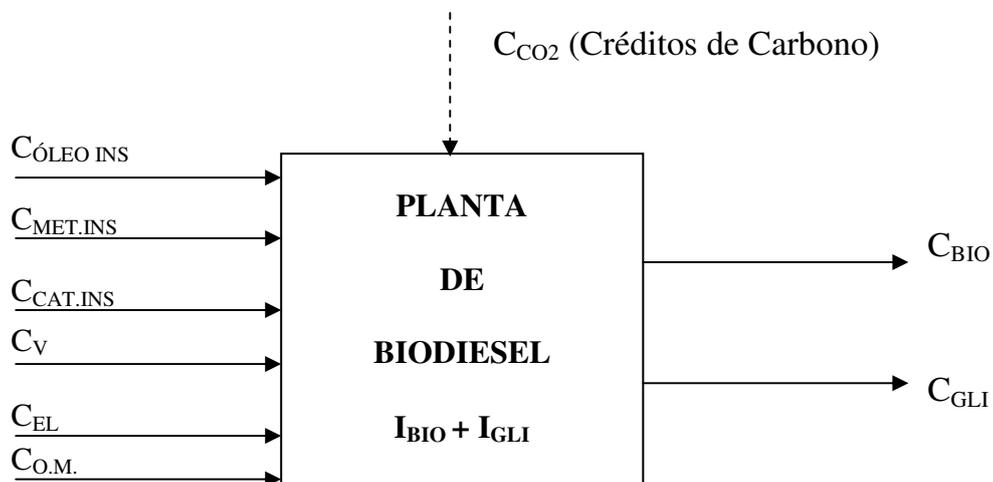


Figura 8.3. Modelo estrutural baseado nos custos para a planta de biodiesel

A partir do MDL os países em desenvolvimento passaram a ser alvos de investimentos para aqueles que precisam atingir metas de redução de emissão de CO₂. Estes investimentos podem ser feitos em projetos de florestamento e/ou reflorestamento, enquadrados como sequestro de carbono, e em projetos de redução de

emissões, tais como os de plantio de canola, girassol, mamona, etc. [Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005]

Cada tonelada de carbono seqüestrada, ou que deixa de ser emitida, é contabilizada como créditos de carbono que podem ser adquiridos pelos países com metas de redução a serem atingidas, criando-se assim um mercado de RCE - Reduções Certificadas de Emissões. Esse mecanismo pode ser visto como uma alternativa de investimentos financeiros a fim de reduzir o custo do biodiesel produzido nas plantas. A produção de biodiesel pode facilmente entrar no mercado de reduções certificadas de emissões, pois, como já visto no capítulo 5 ao ser adicionado ao óleo diesel, reduz a emissão de CO₂, gerando, assim, créditos de carbono. Estes créditos podem ser comercializados com países que precisam cumprir metas de reduções. Cada tonelada de carbono que deixa de ser despejado na atmosfera é comercializado por preços que variam entre US\$ 5 a US\$ 33, [Rev. Biodieselbr, 2009].

Portanto no cálculo do custo do biodiesel a partir da análise termoeconômica vai ser incorporado também o custo de CO₂ que é deixado de emitir na atmosfera pela frota veicular diesel do Brasil (vide Cap 5) refletido em créditos de carbono proveniente do Mercado de Reduções Certificadas de Emissões.

8.8 CUSTO DE MANUFATURA EXERGÉTICO

Segundo o digrama de custos (Fig. 8.3). O custo de manufatura exergético (CM_{ex}) pode ser definido da seguinte maneira:

$$CM_{ex} = C_{BIO} \cdot Y_{12.3} + C_{GLI} \cdot Y_{14.2} \quad (8.52)$$

O principal produto a ser gerado nesta usina é o biodiesel, a glicerina é um subproduto que pode ser vendido, doado ou até queimado no caso de aproveitar o seu

conteúdo energético. No cálculo da Receita Anual, será abordado o preço de venda ou não venda da glicerina e as suas conseqüências no *payback* da planta em estudo.

A fim de repartir os custos de produção, tanto do biodiesel como da glicerina, e considerando que a finalidade da planta em estudo é produzir unicamente biodiesel (a glicerina é um subproduto que pode ser vendido ou não), têm-se as seguintes fórmulas para o cálculo do custo de biodiesel e glicerina, sendo considerando os seguintes fatores de ponderação:

$$FP_{BIO} = \frac{Y_{12.3}}{Y_{12.3} + Y_{14.2}} \quad (8.53)$$

$$FP_{GLI} = \frac{Y_{14.2}}{Y_{12.3} + Y_{14.2}} \quad (8.54)$$

$$C_{BIO} = \frac{I_{BIO} \cdot f}{H \cdot Y_{12.3}} + \frac{C_{MET.INS}}{H \cdot Y_{12.3}} + \frac{C_{CAT.INS}}{H \cdot Y_{12.3}} + \frac{C_{ÓLEO.INS}}{H \cdot Y_{12.3}} + \left(\frac{C_V}{H \cdot Y_{12.3}} \right) \cdot FP_{BIO} + \left(\frac{C_{EL}}{H \cdot Y_{12.3}} \right) \cdot FP_{BIO} + \left(\frac{C_{O.M.A}}{H \cdot Y_{12.3}} \right) \cdot FP_{BIO} - \frac{C_{CO_2(C.C)}}{H \cdot Y_{12.3}} \quad (8.55)$$

$$C_{GLI} = \frac{I_{GLI} \cdot f}{H \cdot Y_{14.2}} + \left(\frac{C_V}{H \cdot Y_{14.2}} \right) \cdot FP_{GLI} + \left(\frac{C_{EL}}{H \cdot Y_{14.2}} \right) \cdot FP_{GLI} + \left(\frac{C_{O.M.A}}{H \cdot Y_{14.2}} \right) \cdot FP_{GLI} \quad (8.56)$$

O custo $C_{CO_2(C.C)}$ unicamente é considerado para o cálculo do custo do biodiesel, devido a que somente o biodiesel é o responsável por diminuir as emissões de CO_2 quando usado como combustível alternativo na mistura com o diesel. Esse custo é refletido diretamente dos MCI da frota veicular diesel do Brasil que usam unicamente as 8000 ton de biodiesel que são produzidas na planta em estudo. No caso do custo da glicerina (considerado como subproduto), este valor é calculado a partir do custo do purificador da glicerina e do neutralizador, $[I_{GLI}]$. Para o calculo do fator de anuidade seguem as seguintes equações:

$$f = \frac{q^k \cdot (q - 1)}{q^k - 1} \quad (8.57)$$

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (8.58)$$

8.8.1 CÁLCULO DO CUSTO DE MANUFATURA EXERGÉTICO

Calcula-se o custo do biodiesel, custo da glicerina e custo de manufatura exergético para uma produção base de 8000 ton/ano de biodiesel e 8000 horas de operação. A relação molar do processo de transesterificação continuará sendo a mesma (6:1), a pressão de reação é 400 kPa e a temperatura de reação 60 °C. No caso do custo de manufatura exergético, este foi calculado sem considerar a venda da glicerina no mercado. Para o cálculo da receita anual será considerado a venda da glicerina a fim de reduzir o custo da produção de biodiesel e diminuir o *payback* do investimento.

Para o cálculo do custo do CO₂, $C_{CO_2(C.C)}$, (créditos de carbono), serão considerado as toneladas de CO₂ que deixaram de ser emitidas na atmosfera ao ser adicionado o biodiesel produzido ao óleo diesel metropolitano. Estes cálculos já foram feitos e demonstrados no Cap. 5. Levando em conta os cálculos das emissões de CO₂ da frota veicular no Brasil, por exemplo, no ano 2008 estes veículos emitiram 16608000 ton CO₂/ano na atmosfera; se fosse substituído o diesel convencional pelo B5 (5% de biodiesel na mistura) na matriz energética de combustíveis, as emissões de CO₂ se reduziriam até 16 181 000 ton CO₂/ano, o que implica uma redução das emissões de 427 000 ton CO₂ por ano. (vide Tab. 5.5 e Fig. 5.16 do Cap. 5). Cada tonelada de carbono que deixa de ser despejado na atmosfera é comercializado no mercado de créditos de carbono por preços que variam entre US\$ 5 a US\$ 33. Será escolhido um preço 20 U\$\$/ton CO₂ que é deixado de emitir, isto implicaria 6 800 000 US\$ por ano.

No ano 2008, foram produzidos no Brasil 44 763 952 m³ de óleo diesel [ANP, 2009], dos quais 75% foi utilizado pela frota interna diesel do país, isto significaria 33572964 m³ de óleo diesel para esse ano. Seguindo a mesma metodologia do Cap 5, se nesse ano a frota veicular diesel tivesse começado a usar a mistura B5, a produção de biodiesel deveria ter sido 1 678 648 m³ de biodiesel. Considerando a produção da planta de biodiesel em estudo de 8000 ton/ano (9111 m³/ano). Isto significaria que o custo do CO₂ evitado pelo uso de biodiesel produzido na planta em questão seria de aproximadamente 46 352 US\$ por ano. Considerando o consumo médio dos veículos diesel no Brasil (vide Cap. 5), as 8000 ton de biodiesel produzidos na planta seriam consumidos por aproximadamente 760 veículos ao ano.

Os resultados do custo do biodiesel, da glicerina e custo de manufatura exergético são apresentados na Tab. 8.9 e na Fig. 8.4, 8.5 e 8.6. A fim de se fazer uma comparação entre as metodologias adotadas para calcular o custo do biodiesel obtido por Zhang *et al* (2003_b) e o presente estudo, o referido autor publicou um custo para o biodiesel de 0,86 US\$/kg; já no presente estudo, aplicando a metodologia termoeconômica incorporando custos do crédito de carbono e levando em consideração os mesmos custos do autor, foi encontrado um valor de 0,93 US\$/kg. O valor difere um pouco daquele calculado por Zhang *et al* (2003_b) devido a que o custo calculado no presente estudo é um custo exergético que leva em conta todas as irreversibilidades do sistema.

Por outro lado, os preços dos insumos considerados para este estudo (via cotação no mercado brasileiro), tanto do óleo vegetal (óleo de canola) e do metanol, difere muito do mercado europeu (preços cotados por Zhang *et al*, (2003_b)). Os preços tanto do biodiesel e da glicerina para o presente estudo são calculados com cotações do **mercado brasileiro** (metanol e óleo vegetal), o resto dos custos foram os mesmos adotados por Zhang *et al* (2003_b).

Tabela 8.9. Custo do biodiesel e da glicerina produzida. ρ do biodiesel (0,878 kg/l). 1US\$ = 1,9 R\$ - Rel 6:1, 8000 ton/ano e 8000 h/ano. (ρ da glicerina = 1,2613 kg/l)

k = 2 ano							
r (%)	q	F	C_{BIO} (\$/kWh)	C_{BIO} (R\$/l)	C_{GLI} (\$/kWh)	C_{GLI} (\$/l)	C.M_{EX} (US\$/h)
4	1,04	0,5302	0,1327	2,2752	0,0238	0,1587	1472,72
8	1,08	0,5608	0,1331	2,2828	0,0240	0,1600	1477,73
12	1,12	0,5917	0,1336	2,2905	0,0242	0,1606	1482,79
16	1,16	0,6230	0,1341	2,2984	0,0244	0,1622	1487,91
k = 4 anos							
r (%)	q	F	C_{BIO} (\$/kWh)	C_{BIO} (R\$/l)	C_{GLI} (\$/kWh)	C_{GLI} (\$/l)	C.M_{EX} (US\$/h)
4	1,04	0,2755	0,1290	2,2116	0,0223	0,1484	1.431,03
8	1,08	0,3019	0,1294	2,2182	0,0225	0,1494	1.435,35
12	1,12	0,3292	0,1298	2,2250	0,0226	0,1500	1.439,83
16	1,16	0,3574	0,1302	2,2320	0,0228	0,1514	1.444,43
k = 6 anos							
r (%)	q	F	C_{BIO} (\$/kWh)	C_{BIO} (R\$/l)	C_{GLI} (\$/kWh)	C_{GLI} (\$/l)	C.M_{EX} (US\$/h)
4	1,04	0,1908	0,1278	2,1904	0,0218	0,1449	1417,16
8	1,08	0,2163	0,1281	2,1968	0,0219	0,1460	1421,34
12	1,12	0,2432	0,1285	2,2035	0,0221	0,1465	1425,75
16	1,16	0,2714	0,1289	2,2105	0,0223	0,1479	1430,36
k = 8 anos							
r (%)	q	F	C_{BIO} (\$/kWh)	C_{BIO} (R\$/l)	C_{GLI} (\$/kWh)	C_{GLI} (\$/l)	C.M_{EX} (US\$/h)
4	1,04	0,1485	0,1271	2,1798	0,0215	0,1432	1410,24
8	1,08	0,1740	0,1275	2,1862	0,0217	0,1442	1414,42
12	1,12	0,2013	0,1279	2,1930	0,0218	0,1448	1418,88
16	1,16	0,2302	0,1283	2,2002	0,0220	0,1462	1423,62
k = 10 anos							
r (%)	q	F	C_{BIO} (\$/kWh)	C_{BIO} (R\$/l)	C_{GLI} (\$/kWh)	C_{GLI} (\$/l)	C.M_{EX} (US\$/h)
4	1,04	0,1233	0,1268	2,1735	0,0214	0,1422	1406,11
8	1,08	0,1490	0,1271	2,1800	0,0215	0,1432	1410,33
12	1,12	0,1770	0,1276	2,1869	0,0217	0,1438	1414,90
16	1,16	0,2069	0,1280	2,1944	0,0219	0,1453	1419,80

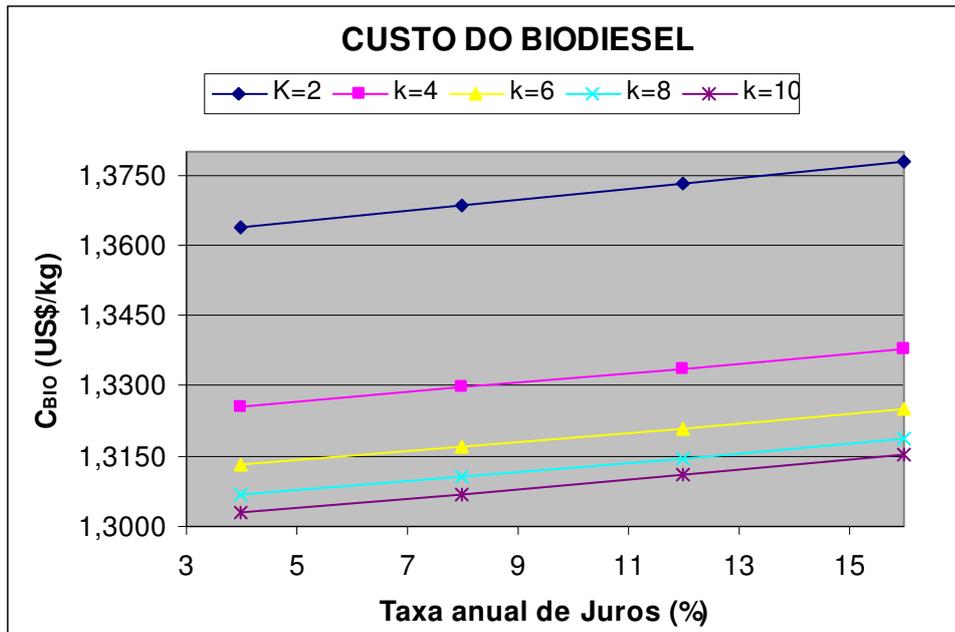


Figura 8.4. Custo de produção de biodiesel, (20 US\$/ton CO₂).

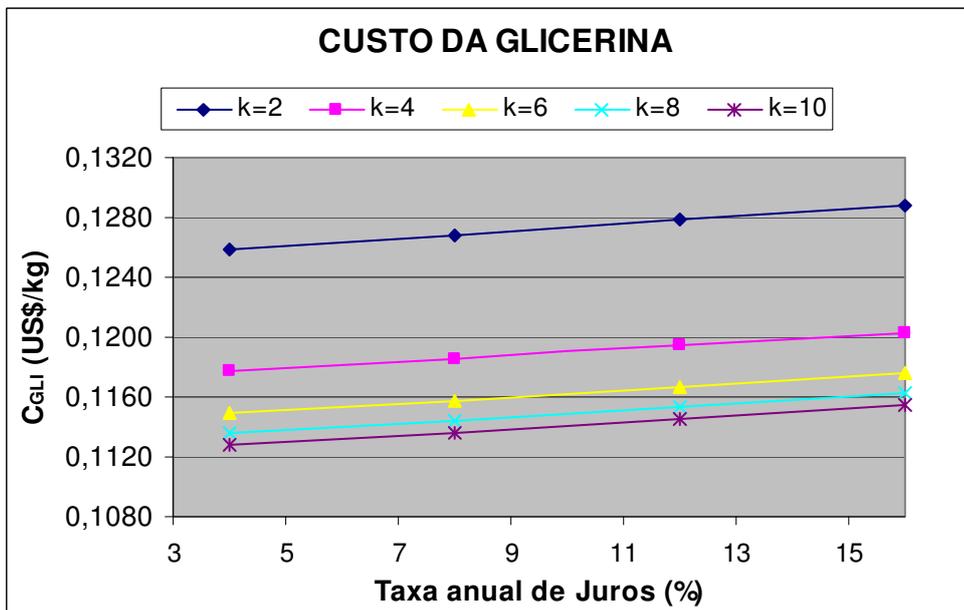


Figura 8.5. Custo de produção da glicerina

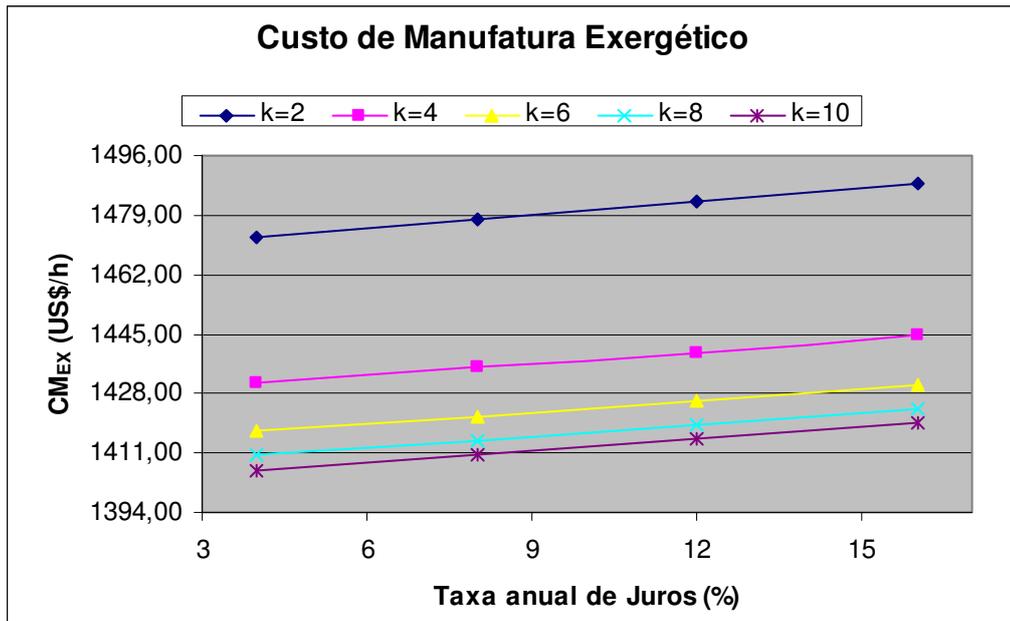


Figura 8.6. Custo de manufatura exergético (sem considerar a venda da glicerina).
(20 US\$/ton CO₂)

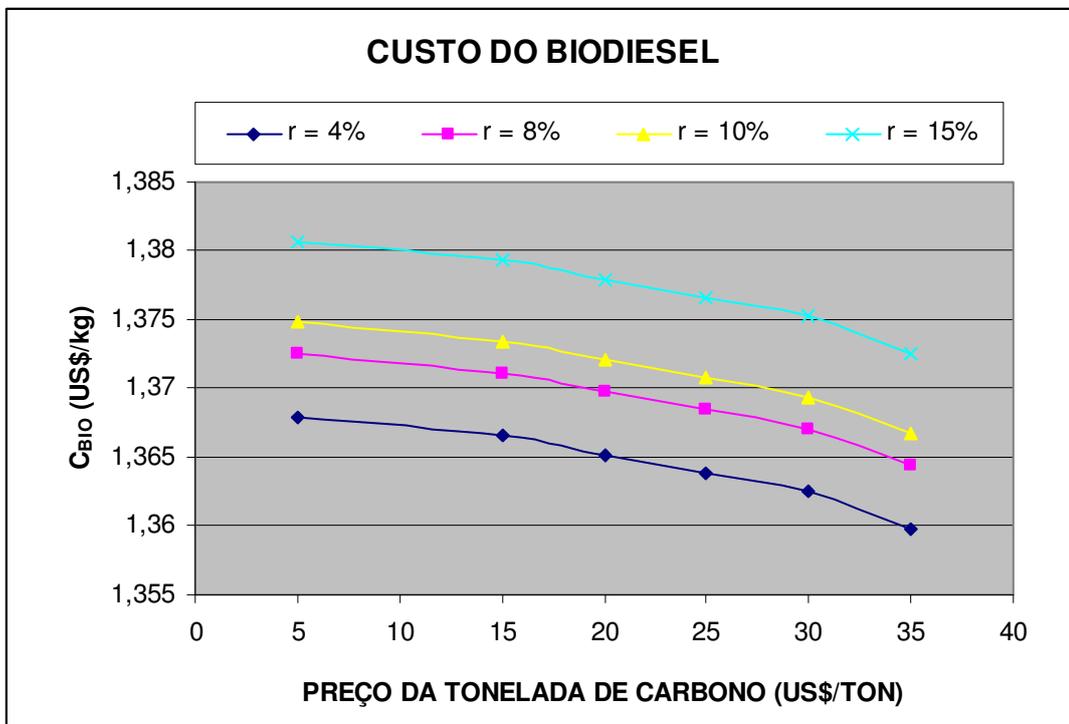


Figura 8.7. Custo de produção de biodiesel variando o preço da ton de CO₂
(k = 2 anos)

Na Fig. 8.7 foi escolhido um período de amortização de 2 anos arbitrariamente a modo de exemplo. A seguir será avaliada uma série de cenários com a finalidade de evidenciar como é afetado o preço do biodiesel e da glicerina variando os seguintes itens: horas de operação da planta, produção anual e relação molar no processo de transesterificação.

8.8.2 VARIANDO AS HORAS DE OPERAÇÃO

Variáveis: 8000, 6000 e 5000 horas de operação no ano; Constantes: taxa anual de juros de 4%, relação molar 6:1, temperatura de reação: 60 °C e produção total ao ano de 8000 ton. Cabe ressaltar que o custo total de investimento varia de acordo ao número de horas de operação, a saber a menos horas de operação o investimento é maior. Os resultados são apresentados nas Figs. 8.8 e 8.9 e 8.10.

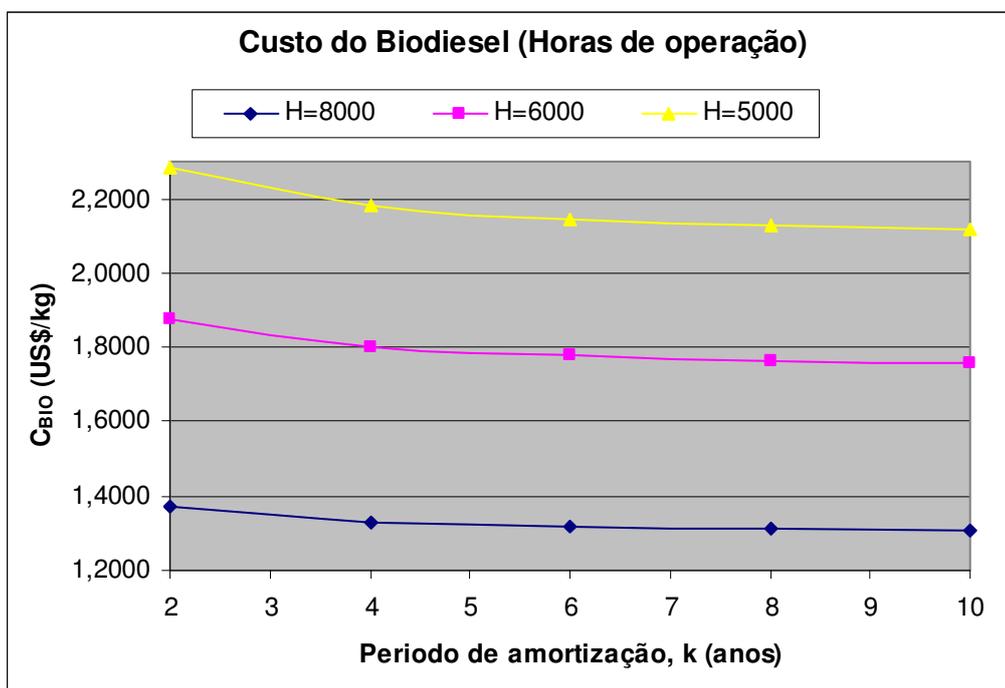


Figura 8.8. Custo de produção do biodiesel variando as horas de operação.
(20 US\$/ton CO₂)

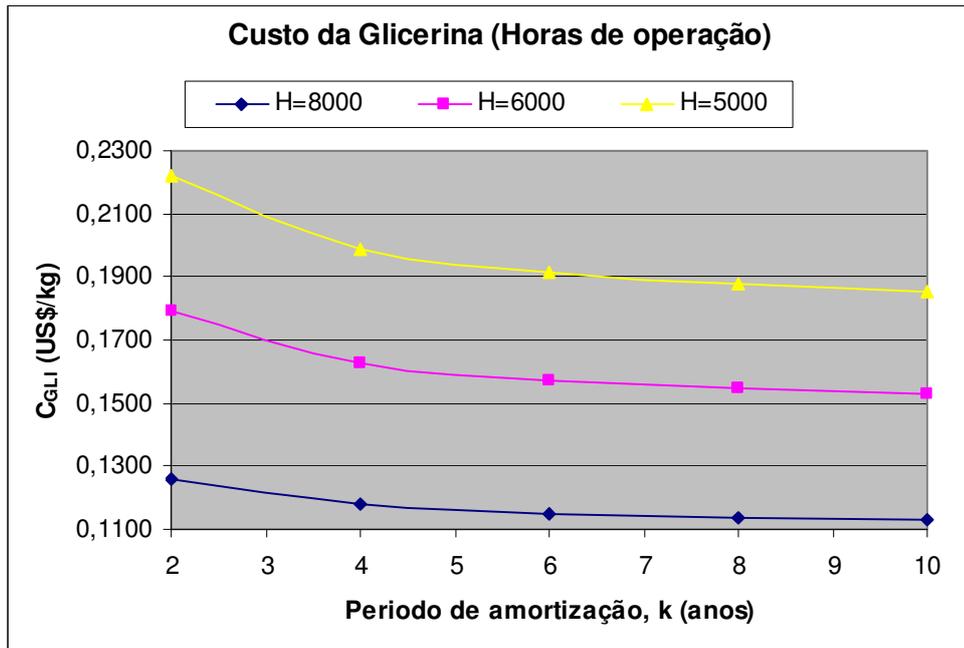


Figura 8.9. Custo de produção da glicerina variando as horas de operação.
(20 US\$/ton CO₂)

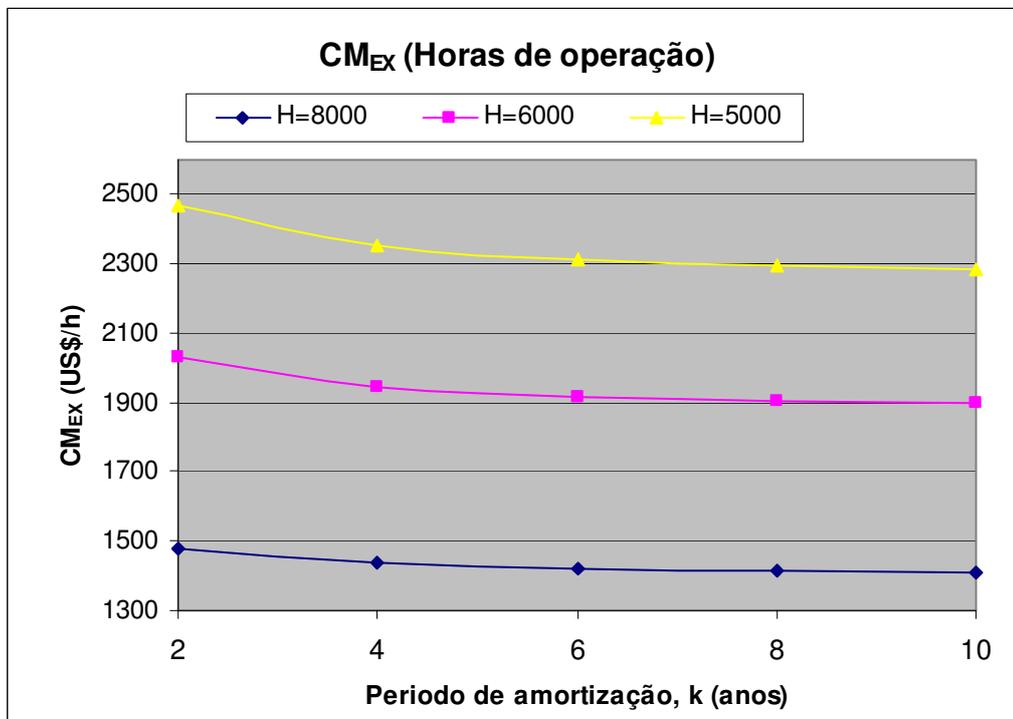


Figura 8.10. Custo de manufatura exergetico variando as horas de operação.
(20 US\$/ton CO₂)

8.8.3 VARIANDO A PRODUÇÃO TOTAL ANUAL

Variáveis: 8000, 5000 e 3000 toneladas de produção anual de biodiesel; Constantes: Taxa anual de juros de 4%, relação molar 6:1, temperatura de reação: 60 °C e 8000 horas de operação ao ano. Cabe ressaltar que a menor produção anual implica menores insumos no processo. No caso de uma produção de 8000 ton/ano de biodiesel, o custo do óleo vegetal foi de $8,42 \times 10^6$ US\$/ano e no caso do metanol o custo foi de $0,48 \times 10^6$ US\$/ano; no caso de uma produção de 5000 ton/ano o custo do óleo vegetal foi de $5,37 \times 10^6$ US\$/ano e o custo do metanol o preço foi de $0,41 \times 10^6$ US\$/ano. No caso de uma produção de 3000 ton/ano o custo do óleo vegetal foi de $3,53 \times 10^6$ US\$/ano e o custo do metanol foi de $0,34 \times 10^6$ US\$/ano. Por último, cabe ressaltar também que a menor produção o custo total de investimento da planta diminui. Os resultados são apresentados nas Figs. 8.11, 8.12 e 8.13.

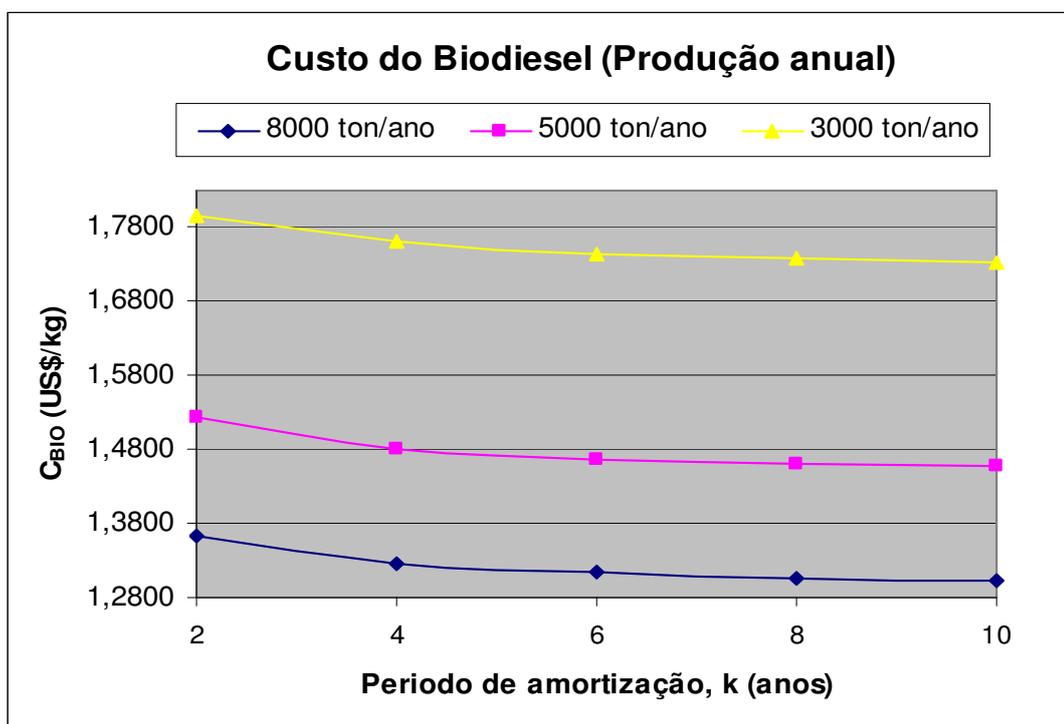


Figura 8.11. Custo de produção do biodiesel variando o a produção total por ano.
(20 US\$/ton CO₂)

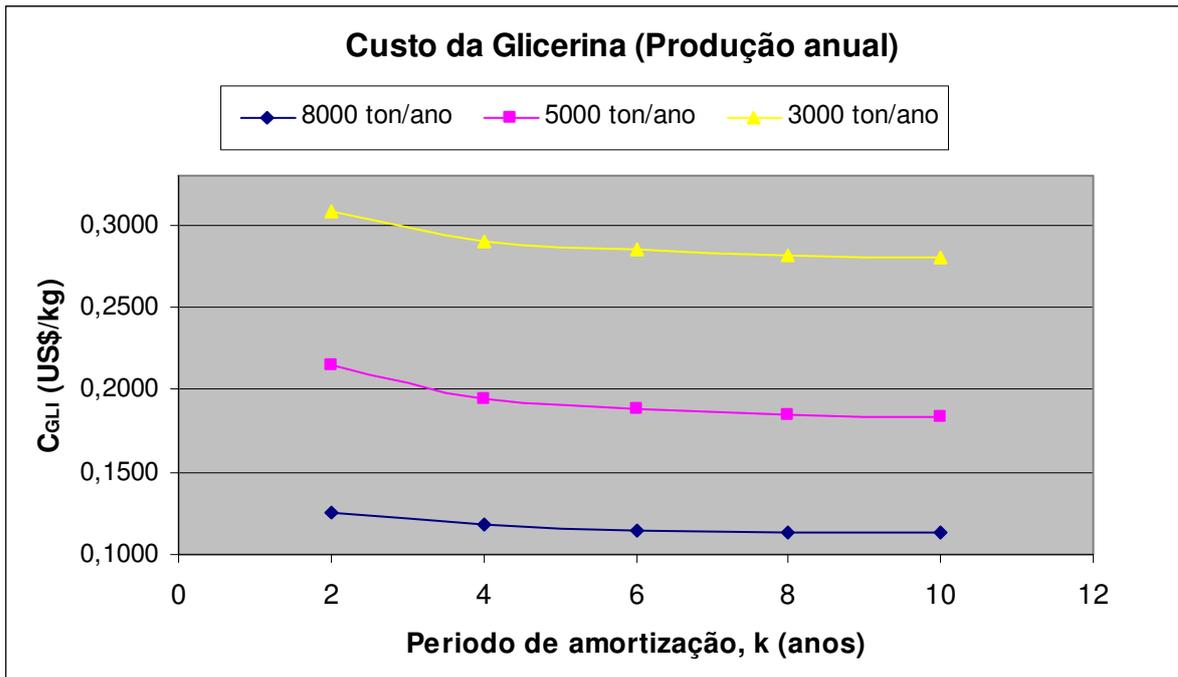


Figura 8.12. Custo de produção da glicerina variando o a produção total por ano.
(20 US\$/ton CO₂)

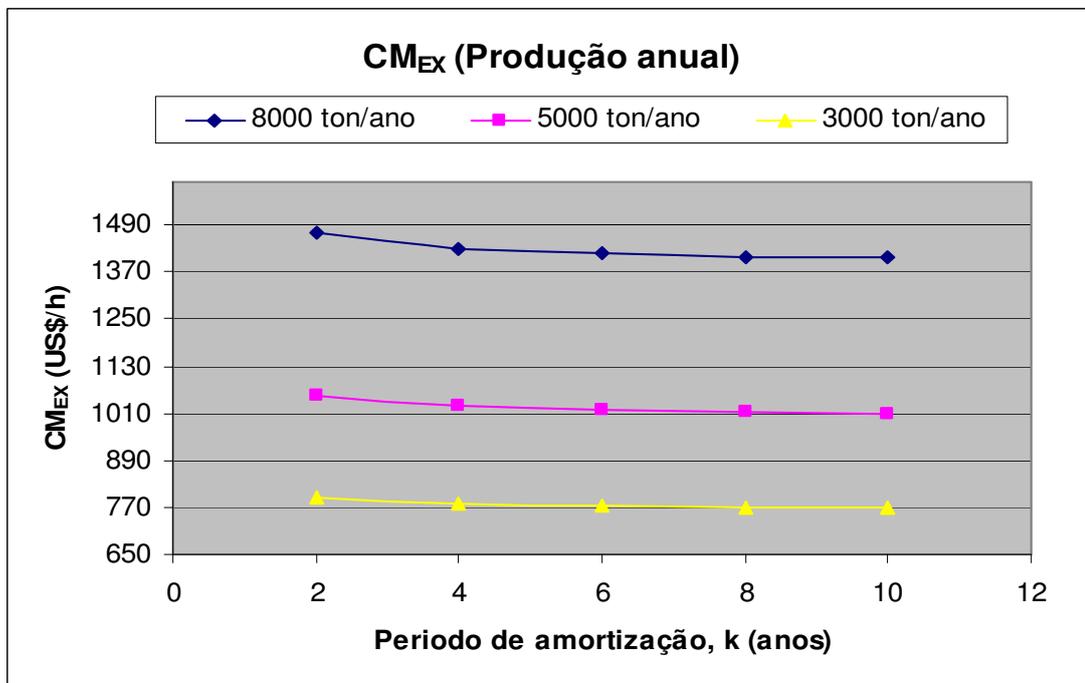


Figura 8.13. Custo de manufatura exergetico variando a produção total por ano.
(20 US\$/ton CO₂)

8.8.4 VARIANDO A RELAÇÃO MOLAR NO PROCESSO

Variáveis: 6:1, 8:1 e 10:1 de relação molar álcool:óleo no processo; Constantes: Taxa anual de juros de 4%, temperatura de reação: 60 °C e produção total ao ano de 8000 ton e 8000 horas de operação. Resultados são apresentados nas Figs. 8.14 a 8.16.

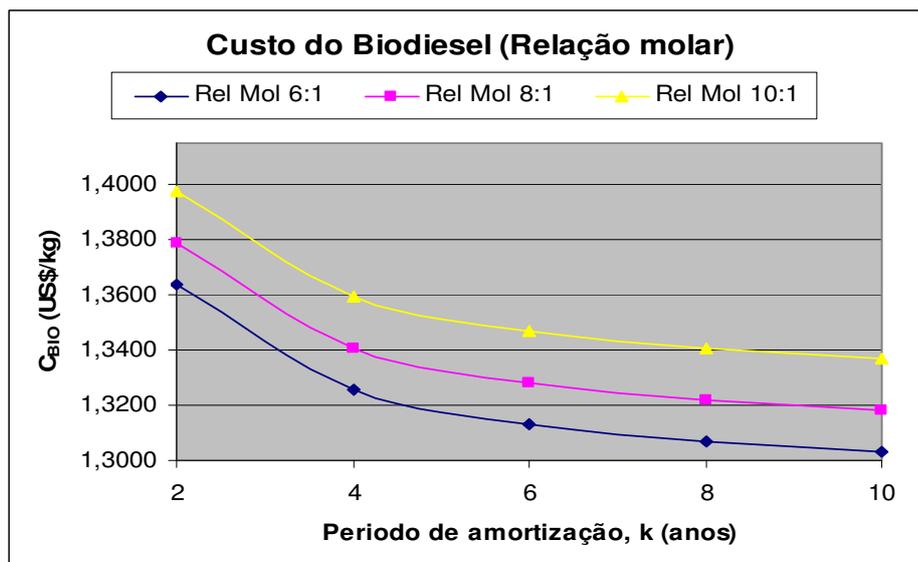


Figura 8.14. Custo de produção do biodiesel variando a relação molar no processo.
(20 US\$/ton CO₂)

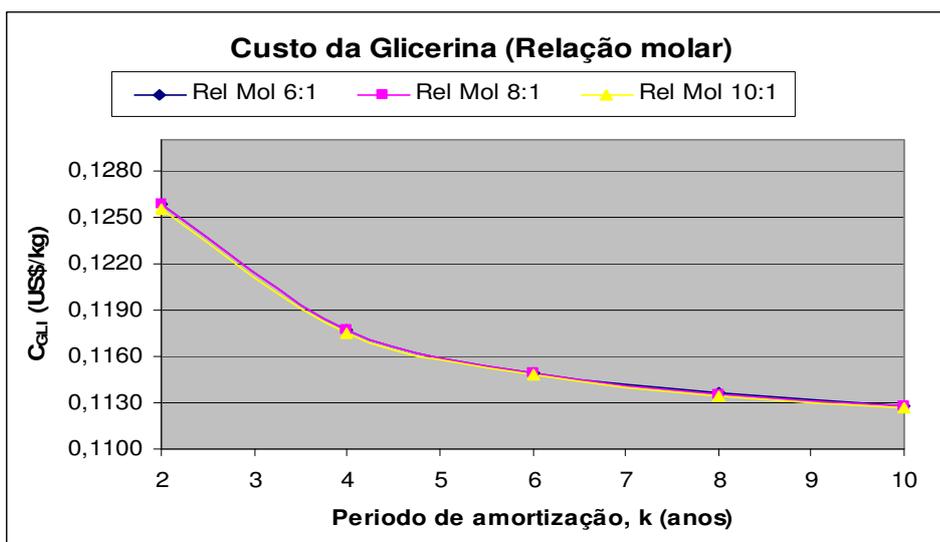


Figura 8.15. Custo de produção da glicerina variando a relação molar no processo.
(20 US\$/ton CO₂)

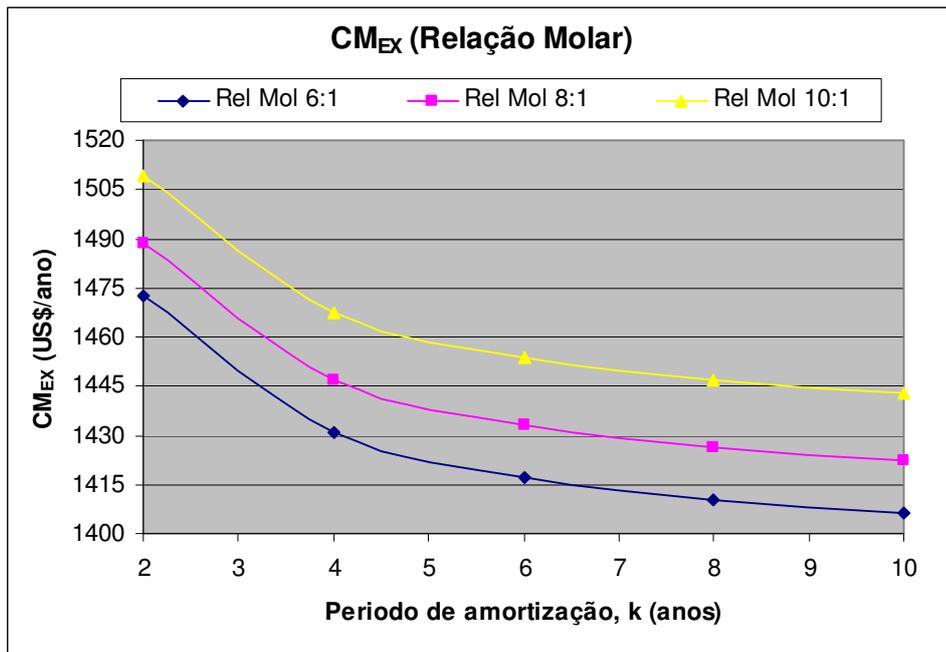


Figura 8.16. Custo de manufatura exergético variando a relação molar no processo.
(20 US\$/ton CO₂)

Outra variável que poderia influenciar o custo final do biodiesel e da glicerina é a temperatura de reação do processo, mas foi verificado que a variação nos custos dos produtos e do custo de manufatura exergético em função da temperatura é bastante insignificante, sendo mais evidente a diferença no grau de irreversibilidade do processo como um todo (Tab. 8.6).

8.9 CÁLCULO DA RECEITA ANUAL

A viabilidade econômica de uma planta de biodiesel dependerá em grande parte do preço de venda do biodiesel e de ser possível a venda da glicerina também. Dependendo destes preços tanto a receita como o *payback* do investimento da planta poderiam ser calculadas. O preço de venda do biodiesel deverá ser em princípio similar ou menor que o preço de venda do diesel metropolitano fornecido nos postos de combustíveis a fim de propiciar o consumo do biodiesel. Já no caso da glicerina, foi observado que o preço de venda deste subproduto diminuiu desde 1,5 US\$/kg desde

1997 até valores aproximados de 1,0 US\$/kg (1,8 – 2,0 R\$/kg) em 2009 [QUIM e DERIVADOS (Rev), 2009].

Para o cálculo da receita anual, foi considerado um preço de venda do biodiesel (PV_{BIO}) de 0,121 US\$/kWh (2,0 R\$/litro), valor similar ao preço de venda do diesel metropolitano nos postos de combustível da região sudeste do Brasil [BIODIESEL (Rev), 2008], já para o preço de venda da glicerina (PV_{GLI}) foi considerado um valor de 0,2 US\$/kWh (2,0 R\$/kg). Nas Figs. 8.17, 8.18, 8.19, 8.20 e 8.21 se apresenta a variação do *Payback* do investimento variando os preços de venda do biodiesel e da glicerina. A receita anual é calculada de acordo com a venda ou não venda da glicerina produzida.

8.9.1 CONSIDERANDO A VENDA DA GLICERINA

$$RA = (PV_{BIO} - C_{BIO}) \cdot H \cdot Y_{12.3} + (PV_{GLI} - C_{GLI}) \cdot H \cdot Y_{14.2} \quad (8.59)$$

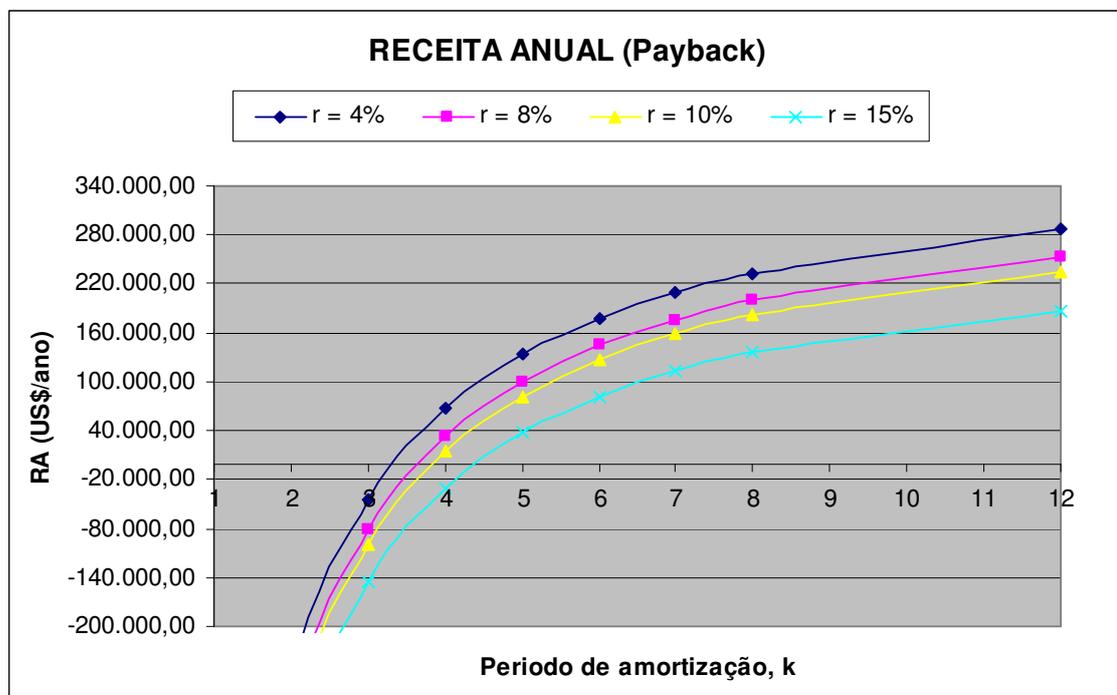


Figura 8.17. Receita anual. $PV_{BIO} = 2,074$ R\$/litro (1,09 US\$/litro), $PV_{GLI} = 2,0$ R\$/kg (1,05 US\$/kg) - Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano.

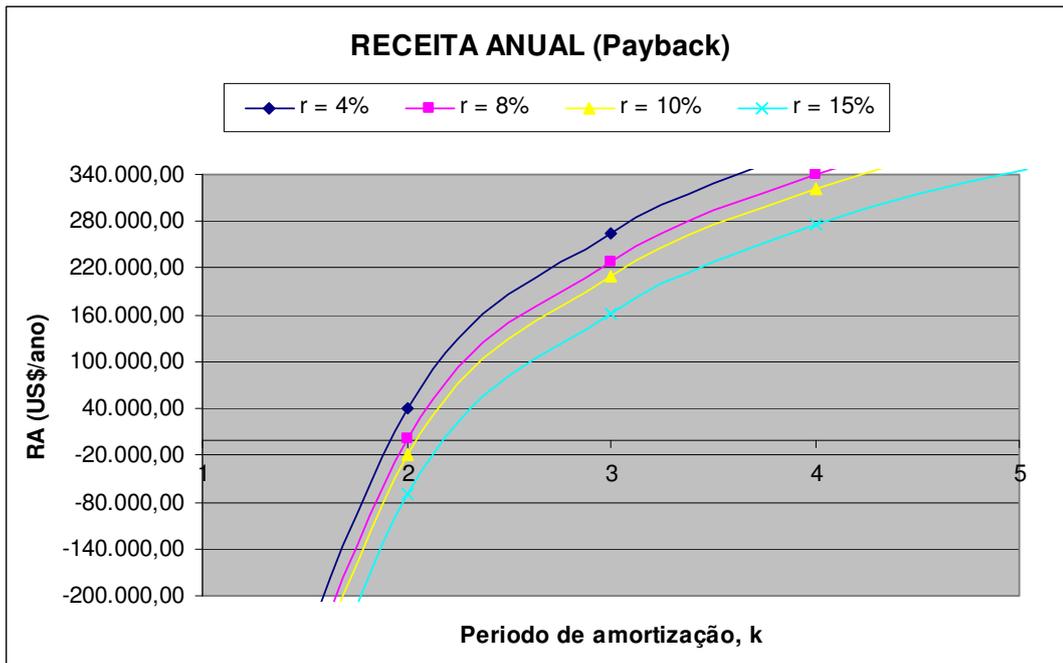


Figura 8.18. Receita anual. $PV_{\text{BIO}} = 2,13 \text{ R\$/litro}$ (1,12 US\$/litro), $PV_{\text{GLI}} = 2,0 \text{ R\$/kg}$ (1,05 US\$/kg) - Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano

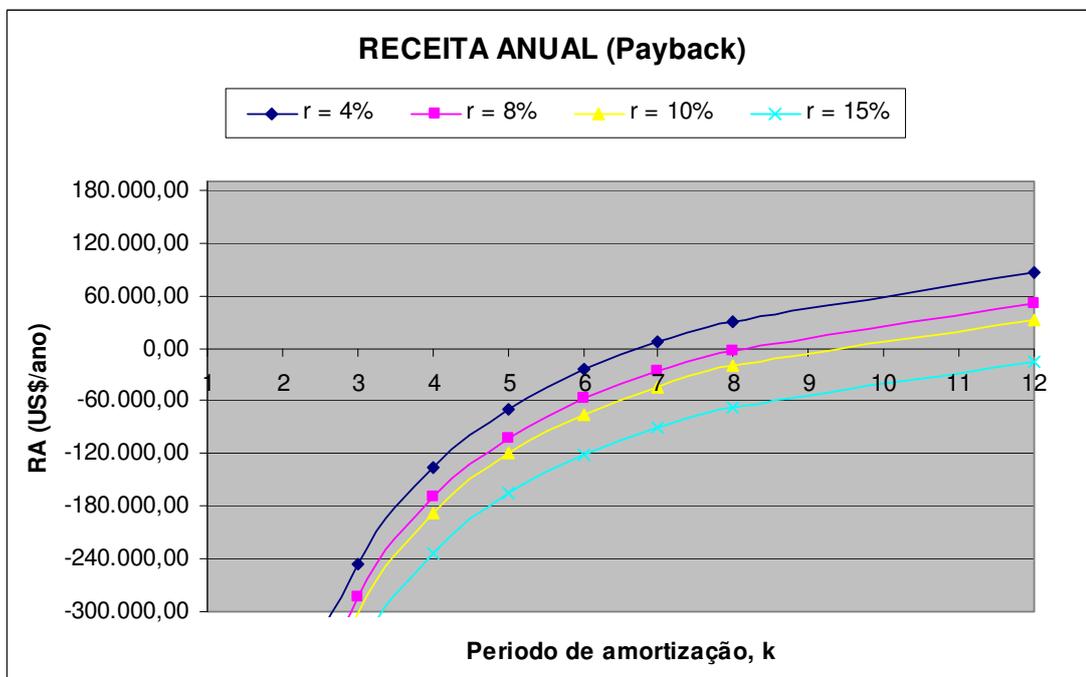


Figura 8.19. Receita anual. $PV_{\text{BIO}} = 2,035 \text{ R\$/litro}$ (1,071 US\$/litro), $PV_{\text{GLI}} = 2,0 \text{ R\$/kg}$ (1,05 US\$/kg) - Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano

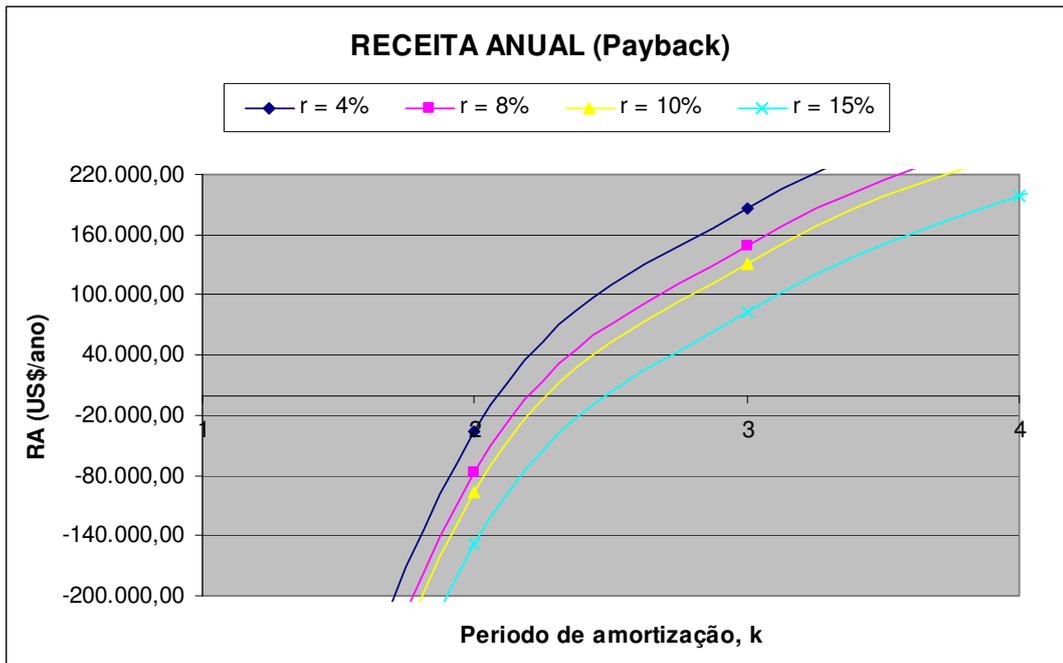


Figura 8.20. Receita anual. $PV_{BIO} = 2,074$ R\$/litro (1,09 US\$/litro), $PV_{GLI} = 2,5$ R\$/kg (1,32 US\$/kg) - Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano

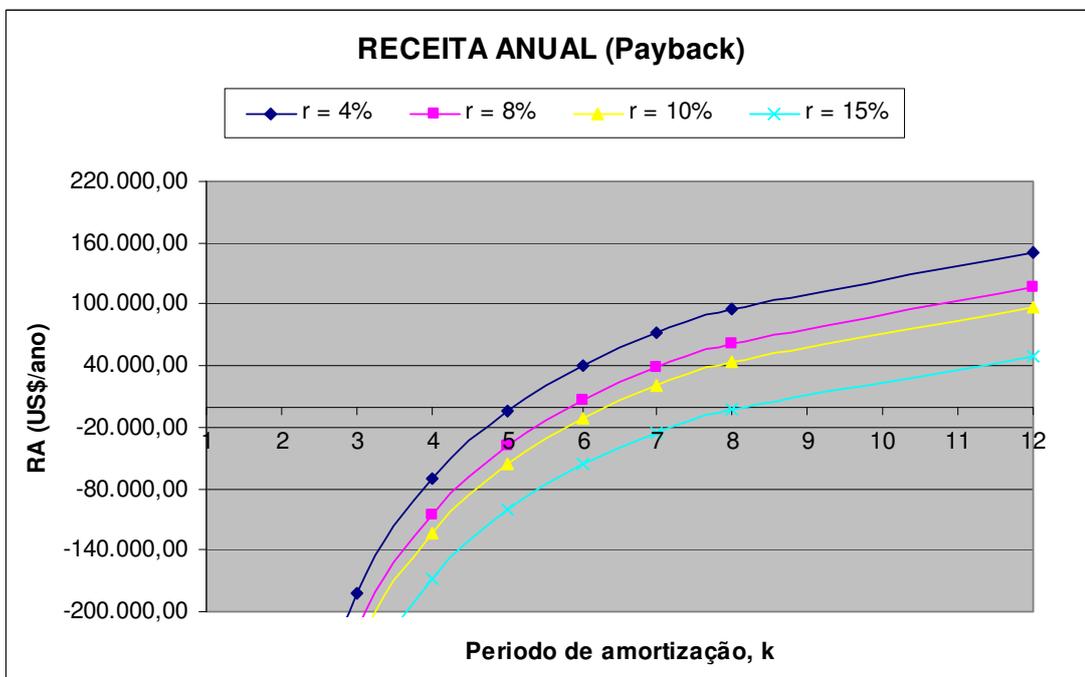


Figura 8.21. Receita anual. $PV_{BIO} = 2,074$ R\$/litro (1,09 US\$/litro), $PV_{GLI} = 1,70$ R\$/kg (0,89 US\$/kg) - Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano

8.9.2 SEM CONSIDERAR A VENDA DA GLICERINA

$$RA = (PV_{BIO} - C_{BIO}) \cdot H \cdot Y_{12.3} - C_{GLI} \cdot H \cdot Y_{14.2} \quad (8.60)$$

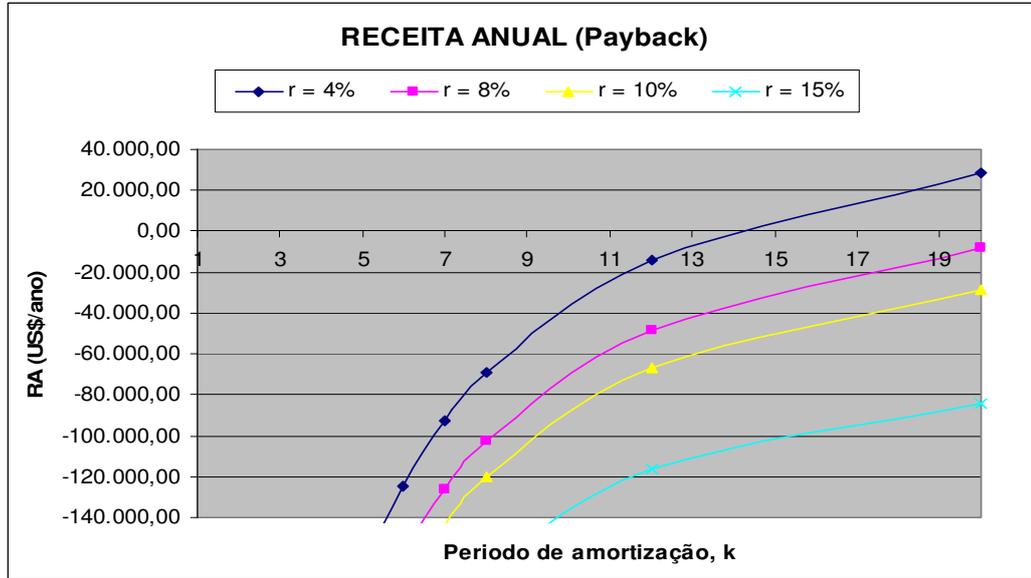


Figura 8.22. Receita anual. $PV_{BIO} = 2,194$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 0$ R\$/kg, Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano

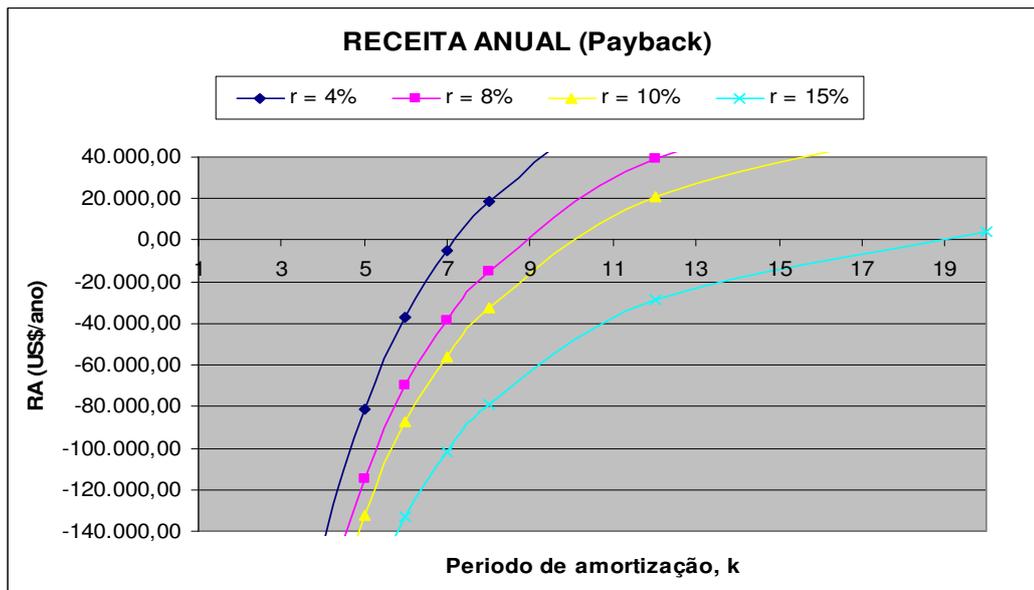


Figura 8.23. Receita anual. $PV_{BIO} = 2,211$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 0$ R\$/kg, Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano

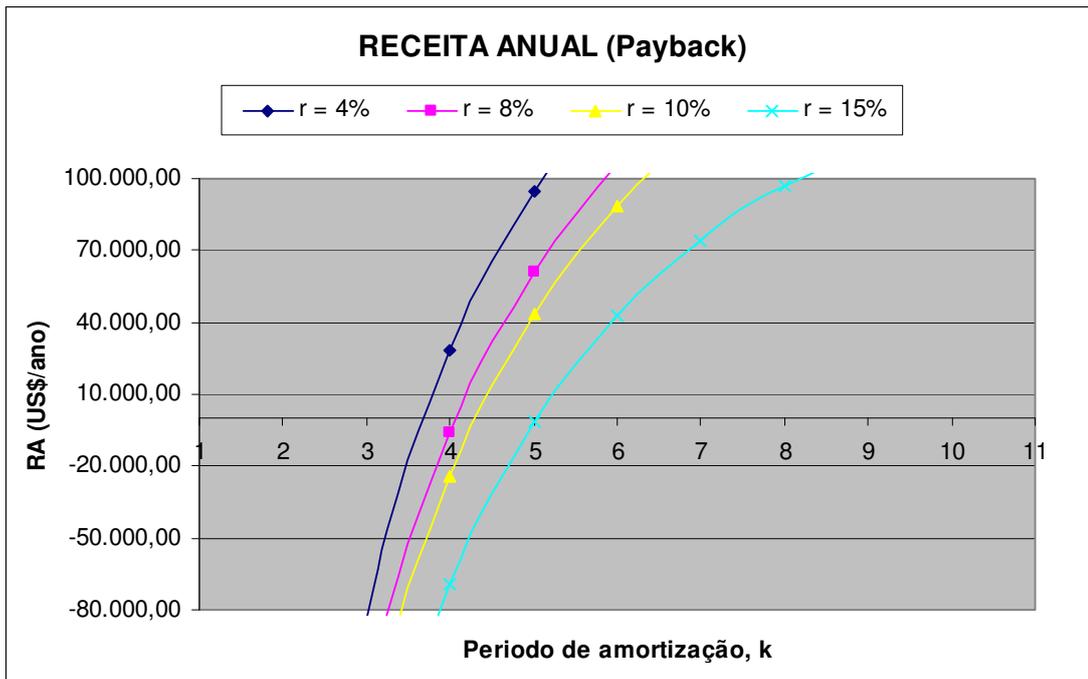


Figura 8.24. Receita anual. $PV_{BIO} = 2,246$ R\$/litro, $PV_{GLI} = 0$ R\$/kg
 Rel Mol 6:1, 8000 ton/ano, 8000 h/ano

CAPITULO 9

CONCLUSÕES

O estudo apresentou uma proposta para o cálculo do custo do biodiesel e da glicerina como subproduto com base na análise termoeconômica incorporando custos do CO₂ como crédito de carbono de uma planta de produção de biodiesel de 8000 ton de produção anual e 8000 horas de operação. O estudo incluiu cálculo das exergia específicas físicas e químicas dos fluxos em cada etapa da planta, cálculo dos incrementos exergéticos e cálculo das irreversibilidades em cada etapa da planta também assim como no sistema em geral.

Para o cálculo dos incrementos exergéticos e cálculo da exergia física dos determinados fluxo em cada etapa foi utilizado o software de simulação química “HYSYS 3.2”, já para o cálculo da exergia química foram calculadas em base à literatura científica termodinâmica. Mediante o cálculo exergético, foi encontrado que a menor irreversibilidade do sistema se refere ao processo com uma relação molar de 6:1 e temperatura de reação de 60°C no processo de transesterificação.

A partir da análise termoeconômica pode-se concluir que o menor custo de manufatura exergético coincide com o menor valor das irreversibilidades encontradas no sistema. Este caso em particular é aquele cuja temperatura de reação é de 60°C, relação molar (álcool/óleo) de 6:1 e uma produção de 8000 ton de biodiesel por ano com 8000 horas de operação. O custo do biodiesel e glicerina, com uma taxa anual de juros de 4% e período de amortização de 1 ano, foi de 0,1401 US\$/kWh (2,402 R\$/litro) e 0,0269 US\$/kWh (0,1422 US\$/kg) respectivamente. Para o cálculo da receita anual foi considerado um preço de venda do biodiesel e da glicerina de 2,074 R\$/litro e 2,0 R\$/kg respectivamente segundo os preços atuais do mercado Brasileiro em comparação com o preço do diesel metropolitano e da glicerina. Sendo assim o período do retorno do investimento foi a partir do terceiro ano. Dependendo do

aumento ou diminuição dos preços de venda tanto do biodiesel e da glicerina, o *payback* tenderá a aumentar ou diminuir significativamente, isto pode ser observado claramente nas figuras do capítulo anterior. Fica evidente que a venda da glicerina é de vital importância a fim de diminuir o preço de venda do biodiesel conseguindo melhores *payback* para a planta em estudo.

Por outro lado, segundo a análise de emissões do biodiesel nos motores de combustão interna; a frota veicular do Brasil nos últimos 5 anos (Dez 2003 – Janeiro 2009), incluindo caminhões, tratores, ônibus de pequeno e grande porte se incrementou em 659 503 veículos, os quais emitiram na atmosfera aproximadamente 106,18 Mton de CO₂. Se essa frota veicular tivesse usado B₂ nos últimos 5 anos, as emissões de CO₂ diminuiriam 1,6%, com B₅, as emissões diminuiriam 3,9 % e com B₂₀, as emissões diminuiriam 15,7 %.

A produção de veículos nacionais por tipo de combustível do ano 2008 totalizou 3 215 976 veículos, sendo os veículos “Flex Fuel” os que mais se produzem, seguidos pelos veículos a gasolina e diesel. Estes veículos emitiram, em 2008, 16,61 Mton de CO₂. Se na matriz energética de combustível começar a utilizar misturas de biodiesel (B₂₀) para os veículos diesel, as emissões totais de CO₂ considerando o resto de veículos (flex fuel, gasolina e álcool) totalizariam 14,89 Mton de CO₂, o que significa 10,29% menos que o total.

Por último, a eficiência ecológica calculada para motores de combustão interna, para os combustíveis analisados: gás natural, álcool, gasolina, diesel, biodiesel B₁₀₀ e biodiesel B₂₀, são: 91,95 %, 84,97 %, 82,84 %, 77,34 %, 87,58 % e 78,94 %, respectivamente. O estudo mostra que o uso do biodiesel como combustível alternativo para motores diesel, desde um ponto de vista ecológico, é melhor que o uso do diesel apresentando maiores valores de eficiência ecológica. Os valores obtidos nos Caps. 5 e 6 do presente estudo são relevantes e significativos considerando que segundo as últimas notícias o governo brasileiro se está estudando a possibilidade de permitir o uso de óleo diesel em veículos de passeio para os próximos anos o que aumentaria a

demanda de biodiesel e a conseqüente diminuição das toneladas de CO₂ emitidas na atmosfera.

Como sugestões para futuros trabalhos poderia se aplicar a mesma metodologia para calcular custo do biodiesel e da glicerina usando óleo de fritura, com catalisadores tanto básicos como ácidos ou até enzimas. Outra alternativa seria utilizar etanol em vez de metanol na reação de transesterificação, a fim de evidenciar os melhores custos de produção, levando em conta que o Brasil é o primeiro país exportador de etanol no mundo. Finalmente sugere-se a construção de um protótipo experimental na produção de biodiesel ou efetuar uma coleta de dados em uma planta já existente para a validação destes resultados.

REFERÊNCIAS

- A PETRÓLEO BRASILEIRO S/A – PETROBRAS. <http://www.petrobras.com.br/pt/>. Acessado em Dezembro 2007.
- ADEEB. Z., “Glicerol delignification of poplar wood chips in aqueous medium. *Energy Educ Sci Technol*. Vol 13. pp81-8. 2004
- AGARWAL. A.K, Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuel for internal combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, 233 – 271, 2007.
- AHN. E, KONKAR. M, MITTELBACH. M, MARR. R, A Low – Waste Process for the Production of Biodiesel. *Sep. Sci. Technol.* (30), pp 2021-2033, 1995.
- ANDRADE. E.T. “Análise Exergética - Apostilla do Laboratorio de energia. Dpto de Engenharia Química, Universidade Federal de Bahia”. Agosto, 2001.
- ANON., Filtered used frying fat powers diesel fleet. *JAOCS*, 59, 780A-781A. 1982.
- ANFAVEA – Associação nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores, 2009. <HTTP://www.anfavea.com.br>
- ANP — Agência Nacional do Petróleo, gás natural e Biocombustíveis (Oil, Natural gás and Biofuels National Agency), 2009. <http://www.anp.gov.br>.
- APOSTOLAKOU. A.A, KOOKOS I.K, MARAZIOTI. C, ANGELOPOULOS K. C, “Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils”. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1023–1031.
- ARANDA. D, “Desenvolvimentos tecnologicos na Area Biodiesel. In: Seminario 2004 – Biocombustíveis – Um vetor de desenvolvimento Nacional. Palestra. Rio de Janeiro. Clube de Engenharia. Set 2004.
- ASSMAN. G, BLASEY. G, GUTSCHE. B, JEROMIN. L, RIGAL. J, ARMENGAND. R, CORMARY. B, Continuous process for the production of lower alkyl esters, US Patent No. 5,514,820, 1996.

- ASTM, American Society for Testing and Materials, Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels, Designation D6751-02, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
- AYRES RU, AYRES W. Accounting for resources 2: the life cycle of materials. Cheltenham, UK and Lyme MA: Edward Elgar; 1999.
- AYRES RU, MASINI A, AYRES LW, An application of exergy accounting to five basic metal industries. Fontainebleau, France: INSEAD, 2001.
- AYRES RU., Waste exergy as a measure of potential harm. Paper read at Proceedings of the International Workshop on Advances in Energy Studies: Energy Flows in Ecology and Economy, May 26–30, Porto Venere, Italy; 1998.
- B.H.U.G., “Biodiesel Handling and Use Guidelines”, Energy Efficiency and National Renewable Energy Laboratory, second edition, U.S. Department of Energy, September 2008.
- BARNWAL. B. K, SHARMA. M. P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. Alternate Hydro Energy Centre, Indian Institute of Technology, Renewable and Sustainable Energy Review, 9, 363–378. 2005.
- BARBOUR, R., RICKEARD. D, and ELLIOTT. N, Understanding Diesel Lubricity, SAE, Technical Paper Series 2000-01-1918, Warrendale, PA, 2000.
- BARTHOLOMEW, D., Vegetable oil fuel. JAOCS 58, 286A-288A. 1981.
- BENDZ. KARIN, “Production Estimates and Crop Assessment Division Foreign Agricultural Service”. United States Department of Agriculture (USDA). EU-25 Oilseeds and Products Biofuels situation in the European Union. Report 2005.
- BIODIESEL, Rev. Ed. Letra Boreal, ISSN 1980-4008, n°30 pp 16-17, Julho 2008
- BIODIESEL. Revista mensal, Ed. Letra Boreal, ISSN 1980-4008, v6, 2006
- BOEHM. R.F, Design Analysis of Thermal System ISBN: 0-471-83204-9, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- BOEHMAN. A.L, 2005, “Biodiesel production and processing”, Fuel Processing Technology, Vol 86 (2005) 1057– 1058.

- BRADSHAW. G. B, MEULY. W. C, Preparation of detergent, U.S. Patent N° 2,360,844 (1944).
- BRADSHAW. G. B, New soap process, Soap, 18, 23 –24, 69 –70, May 1942.
- CANAKCI. M, VAN GERPEN. J, Biodiesel production via Acid Catalysis. Trans. ASAE 42, pp 12031210, 1999
- CARDU. M, BAICA. M, A seismic vision regarding a methodology to estimative globally the energy – ecologic efficiency of thermopower plants, Energy Conversion and Management 42 (2001) 1317 - 1325.
- CARDU. M, BAICA. M, Regarding a global methodology to estimative the energy ecologic efficiency of thermopower plants, Energy Conversion and Management 40, 71 – 87. 1999a.
- CARDU. M, BAICA. M, Regarding a new variant methodology to estimative globally the ecologic impact of thermopowers plants, Energy Conversion and Management 40 (1999_b) 1569 - 1575.
- CARRARETTO. C, MACOR, A, MIRANDOLA. A, STOPPATO A. AND TONON. S., “Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations ”, Energy, Volume 29, Issues 12-15, Pages 2195-2211. October-December 2004.
- CARVALHO, J. A, MCQUAY, M. Q., “Princípios de Combustão Aplicada” ISBN: 978-85-328-0377-1 Editora UFSCP, São Paulo Brasil, 2007.
- CARVALHO. J.A, McQUAY. M. Q, “Princípios de Combustão Aplicada” ISBN: 978-85-328-0377-1. Editora UFSCP, Florianópolis. Brasil, 2007.
- CHHETRI. A, WATTS. C, RAFIQU. M., “Waste cooking oil as an alternative feestock for biodiesel production”, Energies, 1, pp 3-18, 2008
- CIRCE. Curso “Técnico en Sistemas de Energías Renovables” Centro de Investigación de Recursos y Consumos Energéticos CIRCE. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza – España . Abril – Agosto 2005.
- COLLMUS and FREIBERGER, Gasoline consumption of a Highly Throttled Multi - Cylindereed Engine. Thesis MIT library, June 1945.

- CORONADO. C.R., CARVALHO. J.A, SILVEIRA. J.L., “Biodiesel CO₂ emissions, a comparison with the main fuels in the Brazilian market”. *Fuel Processing Technology*. Volume 90, Issue 2, February , pp 204-211, 2009
- CORONADO. R.C, CARVALHO J.A, YOSHIOKA J.T, SILVEIRA. J.L, “Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: The use of biodiesel”, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 29, Issue 10, Pages 1887-1892, July 2009
- DEMIRBAS. A., “Progress and recent trends in biofuels”. *Progress in Energy and Combustion Science*. V 33. pp 1 – 7, 2007.
- DEMIRBAS. A., Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy policy*, v35, pp 4661-4670, 2007.
- DENATRAN - Departamento Nacional de Transito, – Brasil. <http://www.denatran.gov.br/>
- DIESEL. E., “Diesel – Der Mensch – Das Werk – Das 1, Hanseatische Verlagsgesellschaft, Hamburg, 1937.
- DIESEL. R., “Die Entstehung des Dieselmotors, Verlag von Julius Springer, Berlin. 1913.
- DIESEL. R., The Diesel Oil-Engine e Its Industrial Importance Paticularly for Great Britain, *Proc. Inst. Mech. Eng.:* 179-280 (1912). *Chem. Abstr.* 7.1605, 1913.
- DIESEL. R., The Diesel Oil-Engine, *Engineering* 93:395-406 (1912). *Chem. Abstr.* 6:1984 (1912).
- DREGER. E. F, Method of treating fatty glicerides. U. S. Patent N°2,383,596, 1945
- ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F.,RODRÍGUEZ-REINARES, A. “Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization”. *Fuel Processing Technology*, p. 1 –13. Jan 2007.
- EUROPIAN BIODIESEL BOARD, 2009. Disponivel em <http://www.ebb-eu.org/stats.php#>. Acessado em Outubro 2009.

- European Commission (EC). Promoting Biofuels in Europe. European Commission, Directorate-General for Energy and Transport, B-1049 Bruxelles, Belgium 2004. Available from: http://europa.eu.int/comm/dgs/energy_transport/index_en.html.
- European Environment Agency, Environment in the European Union at the Turn of the Century, Summary, EEA, Copenhagen, 1999.
- EVANS. R.B AND TRIBUS. M, “A contribution to the theory of Thermoconomics, UCLA Dept. of Engineering: Report N°. 62 – 63, Los Angeles, CA, 1962.
- EVANS. RB. “Thermoconomics Isolation and Energy Analysis,” Energy: The International Journal, Vol. 5. pp 805 – 821, 1980
- EXAME, Brazilian weekly magazine, in Portuguese, Ed. Abril, Mar (2007).
- FILLIERES R, BENJELLOUN-MLAYAH B, DELMAS M., “Ethanolysis of rapeseed oil: quantification of ethylesters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high performance size-exclusion chromatography”. J Am Oil Chem Soc, 72(4):427–32. 1995.
- FRANGOPULOS, C.A AND EVANS. R. B, “Thermoconomics isolation and Optimization of Thermal System Components”. Second law aspects of Thermal Design, HDT Vol, 33, ASME, NY. August 1984.
- FREEDMAN. B, PRYDE. EH, MOUNTS. TL., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. J. Am Oil Chem Soc. 61 (10) pp 1638 –43, 1984.
- FREEDMAN. B., BAGBY. M. O, CALLAHAN. T. J, RYAN III. T. W, SAE Technical Pap. Ser. 900343, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, pp 9, 1990.
- GOERING, E., SCHWAB, W., DAUGHERTY, J., PRYDE, H., HEAKIN, J., Fuel properties of eleven vegetable oils. Transactions of the ASAE 25, 1472–1483,1982.
- GOTO. Y and NARUSAWA. K, Combustion Stabilization of a Spark Ignition Natural Gas Engine; JSAE Review, v17, pp251 – 258, 1996.

- GRANDO, F., “Políticas Públicas do programa Nacional do Biodiesel.” Câmara dos Deputados – Videoconferência O Biodiesel e a Inclusão Social, 2003.
- HAMELINCK C, BROEK RVD, RICE B, GILBERT A, RAGWITZ M, TORO F. Liquid biofuels strategy study for Ireland. A report of sustainable energy Ireland (report no. 04-RERDD-015-R- 01)., p. 1–105, 2004.
- HAROLD. S., Industrial vegetable oil: opportunities within the European biodiesel and lubricants markets. Part 2. Market Characteristic. *Lipid Technol.*, v10. pp 67-70, 1997.
- HEYWOOD. J. B, Internal Combustion Engine fundamentals, McGraw-Hill, New York, 1988.
- HUI YH, Bailey’s industrial oil fats: industrial and consumer non edible products from oils and fats. New York: Wiley; p. 5, 1996
- ISSARIYAKUL TITIPONG, KULKARNI MANGESH G, DALAI AJAY K, BAKHSHI NARENDRA N, “Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system” *Fuel Processing Technology*, Vol 88, Issue 5, pp 429-436, May 2007
- JEWETT. B., Biodeisel powers up. *Inform* v14, pp528-530, 2003.
- JORNAL CANA. Uso do Biodiesel a partir do etanol é solução estratégica para o Brasil, Serie II, Ano IX, n° 100, Abril 2002.
- KEITH. O and CONLEY. T, Automotive Fuels Reference Book, 2nd edn., Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, pp. 487, 5195, 1995.
- KNOTHE G., “Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters” National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1059– 1070, 2005.
- KNOTHE, G., BAGBY, M.O e RYAN, T.W., 1997, Cetane numbers of fatty compounds: Influences of compound structure and of various potencial cetane improvers, SAE papers 971681, (SP-1274), 1997.

- KNOTHE, Gerhard., Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. Revista A&G, 47, Tomo XII, No. 2, 2001.
- KNOTHE. G, DUNN. R. O, in: F.D. Gunstone, R.J. Hamilton (Eds.), Oleochemical Manufacture and Applications, Sheffield Academic Press, Sheffield, UK,, p. 106, 2001.
- KNOTHE. G, VAN GERPEN. J, KRAHK. J, RAMOS. L.P., “ Manual de Biodeisel”, ISBN 978-85-212-0405-3. Ed Blucher, São Paulo, 2006.
- KOTAS. T.J, The Thermal method of Thermal plants, Krieger Publishing Company, edição original em 1985, reimprimido em 1995. Florida, USA.
- LACAVALA, P.T., Investigação Experimental do Enriquecimento do Ar na Incineração de Resíduos Aquosos, Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 2000.
- LACEY. P and MASON. R., Fuel Lubricity: Statistical Analysis of Literature Data, SAE, Technical Paper Series 2000-01-1917, 2000.
- LADOMMATOS, N. PARSII. M, KNOWLES. A, The effect of fuel cetane improver on diesel pollutant emissions. Fuel: 75, pp 8 – 14, 1996.
- LAROSA. R.J., 2001, Process for biodiesel production (fatty acid methyl ester), ZOE – TECNO CAMPO, (Article in Spanish). Available in <http://www.zoetecnocampo.com/Documentos/biodie_lar/biodie_lar.htm>. Access in 25 July 2007.
- LIMA, P.C.R., 2005. Biodiesel: Um novo combustível para o Brasil, Consultoria Legislativa. Área XII, Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos. Fev 2005. Brasília – DF.
- LOGRADO. C.L., “Análise e Otimização Termoeconômica de Turbinas a gás e ciclos combinados”. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, UnB - Faculdade de Engenharia de Mecânica. Brasil. 2000.
- MA F, HANNA M.A., Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, Vol 70 pp 1 –15, 1999.

- MA. F, CLEMENTS. L.D and HANNA. M.A, The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow, *Trans ASAE* 41. (5), 1261–1264, 1998.
- MARCHETTI. J. M, MIGUEL V. U, ERRAZU. A. F, “Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production”, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 740 – 748.
- MARKOLWITZ. M., Consider Europe’s most popular catalyst. *Biodiesel Magazine*, v1, pp20-22, 2004.
- MASJUKI. H., SAPUAN. S.M., Palm oil methyl esters and lubricant additives in small diesel engines. *Ibid.*, v72, pp609-612, 1995.
- MASON, R.L., MATHEAUS. A.C, RYAN T. W, SOBOTOWSKI. R. A, WALL. J.C, HOBBS. C. H, PASSAVANT. G.W, and T.J. BOND T.J, EPA HDEWG Program—Statistical Analysis, SAE. Paper 2001–01–1859, also in *Diesel and Gasoline Performance and Additives*, SAE. Special Publication SP-1551, SAE, Warrendale, PA, 2001.
- McCORMICK. R.L, GRABOSKI. M.S, ALLEMAN. T.L, HERRING. A.M., 2001, *Environ. Sci. Technol.* 35 pp.1742– 1747.
- MCDONALD JF, PURCELL DL, MCCLURE BT, KITTELSON DB. ”Emission characteristics of Soy methyl ester fuels in an IDI compression ignition engine”. SAE paper no. 950400, 1995.
- MEHER. L.C, VIDYA SAGAR. D, NAIK. S.N. 2006. “Technical aspects of biodiesel production by Transesterification— A review” Center for Rural Development and Technology, Indian Institute of Technology Delhi. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10, 2006.
- MITCHELL. K., Diesel Fuel Lubricity—Base Fuel Effects, SAE Technical Paper Series 2001-01-1928, 2001.
- MITTEBACH M, REMSCHMIDT C., *Biodiesel: the comprehensive handbook*. 1st ed. Austria. 2004.
- MORRIS, R.E., POLLACK, A.K., MANSELL, G.E., LINDHJEM, C., JIA, Y., WILSON, G., Impact of biodiesel fuels on air quality and human health.

- Subcontractor Report, NREL/SR-540-33793, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2003.
- NATIONAL BIODIESEL BOARD, 2009. Disponível em http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Production_Capacity.pdf. Acessado em Outubro 2009.
 - NBF - NATIONAL BIODIESEL FOUNDATION, National Biodiesel Board (2007), Disponible en <http://www.biodiesel.org/aboutnbb/foundation>.
 - PALMA. S. R., Analise exergética, termoeconomica e ambiental de um sistema de geração de energia. Estudo de caso: Usina Termoelétrica – Rio Madeira., Publicação DM – 109, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 176p, 2007.
 - PARENTE. E. J, 2003, Biodiesel: A technologic adventure in a funny country. (Article in Portuguese). Available in <<http://www.tecbio.com.br/downloads/livro%20Biodiesel.pdf>>. Access in 25 July 2007.
 - PATRAKHALTSEV. N, GORBUNOV. V, KAMYCHNIKOV, “Toxicidad en Motores de Combustión Interna” Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos, Moscu – Rusia, 1993.
 - PERRY R.E.; CHILTON, C.H., eds., Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Book Company, 1973.
 - PRAMANIK K, 2003, Properties and use of Jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Renew Energy* 28:239–48.
 - PRYOR, R.W., HANNA, M.A., SCHINSTOCK, J.L., BASHFORD, L.L., 1982. Soybean oil fuel in a small diesel engine. *Transactions of the ASAE* 26, 333–338, 1982.
 - QUIMICA E DERIVADOS, 2009., Revista Brasileira, Ed 487, Julho 2009. <http://www.quimica.com.br/revista/qd487/glicerina/glicerina01.htm>
 - RANT. Z., 1956., "Exergie, ein neues Wort fur "Technische Arbeitsfahigkeit" (Exergy, a new word for "technical available work)". *Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens*, 22: 36–37.

- RUSSOMANO, V.H., Introdução à Administração de Energia na Indústria, Editora da Universidade de São Paulo, 1987.
- SALA L. J. M, “Cogeneracion - Aspectos termodinámicos, tecnológicos y económicos” – ISBN: 84-7585-571-7. Edit. Universidad del Pais Vasco. Bilbao - España, 1994.
- SALOMON. K.R, Avaliação quantitativa do impacto ambiental das emissões gasosas e do uso da água de resfriamento em instalações de geração termelétrica (Quantitative evaluation of the gaseous emission environmental impact and of the cooling water use in thermoelectricity generation installations), Thesis (Master’s degree) EFEI – Itajubá, Brazil, 2003 (in português).
- SCHUMACHER, L., J. VAN GERPEN, and ADAMS. B., Diesel Fuel Injection Pump Durability Test with Low Level Biodiesel Blends, in Proceedings of the 2003 American Society of Agricultural Engineers Annual Meeting, Las Vegas, 2003.
- SHAINÉ K.T, “Biodiesel Handling and Use Guidelines”, National Renewable Energy Laboratory, September 2001.
- SHAY, E.G., 1993. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. Biomass and Bioenergy 4, 227- 242.
- SHEEHAN, J., CAMOBRECO, V., DUFFIELD, J., GRABOSKI, M., SHAPOIRI, H., 1998 “ An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles”, National Renewable Energy Laboratory. U.S. Department of Energy, May 1998.
- SII. H.S., MASJUKI. H., ZAKI. A.M., Dynamometer evaluation and engine wear characteristics of palm oil diesel emulsions. J. Am. Oil Chem. Soc., v72, pp905-909, 1995.
- SILVEIRA. J.L. “Uma contribuição para a modelagem termoeconômica: otimização da operação e do projeto de sistemas energéticos. 1998. 60 f. Tese (Livre Decência em Termodinâmica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 1998.

- SILVEIRA, J. L., NOGUEIRA, L. H. N., Thermo-economic Functional Analysis Applied in Cogeneration Systems Associated to Cellulose Plants. *Proceedings of the International Symposium On Efficiency, Costs, Optimization and Simulation of Energy Systems – ASME ECO’92*. p.381-386, Zaragoza, Spain, 1992.
- SILVEIRA, J. L., TUNA, C. E., Thermo-economic Analysis Method for Optimization of Combined Heat and Power Systems. *Proceedings of the 5th ASME/JSME THERMAL ENGINEERING CONFERENCE*, San Diego, EUA, 1999.
- SILVEIRA, J. L., TUNA, C. E., “Thermo-economic analysis method for optimization of combined heat and power systems. Part I” *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 29, Issue 6, 2003, Pages 479-485. 2003
- SILVEIRA, J. L., BALESTIERI, J. A. P., SANTOS, A. H. M., ALMEIDA, R. A., Thermo-economic Analysis: A Criterion for the Selection of Cogeneration Systems. *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. p.235-240, Atlanta, U.S.A., 1996
- SILVEIRA, J.L., BOLLINI, L.B, SOUZA A.C.C, ANTUNES, J.S, ZANZI, R., The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol 13, Issue 9, December 2009, Pages 2525-2534*.
- SOBOTOWSKI, R.A., WALL, J. C, HOBBS, C. H, MATHEAUS, A. C, MASON, R. L, RYAN T. W, PASSAVANT, G. W, and BOND, T. J, EPA HDEWG Program—Test Fuel Development, SAE Paper 2001–01–1857, also in Diesel and Gasoline Performance and Additives, SAE Special Publication SP-1551, SAE, Warrendale, PA, 2001.
- SONNTAG, N.O.V., Reactions of fats and fatty acids. Bailey's industrial oil and fat products, vol. 1, 4th edition, ed. Swern, D., John Wiley & Sons, New York, p. 99, 1979.

- SRIVASTAVA. A, PRASAD. R., Triglycerides-based diesel fuel. *Renew Sustain Energy. Rev.* Vol 4, pp 111-33, 2000.
- STIDHAM. W.D, SEAMAN. D. W, DANZER. M. F, Method for preparing a lower alkyl ester product from vegetable oil, US Patent No. 6,127,560, supercritical methanol, *Fuel*, Volume 80, Issue 2, January 2001, Pages 225-231, 2000.
- SZARGUT. J, DAVID R. MORRIS, FRANK R. STEWARD., Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes, Universidade de Michigan, 332p. ISBN 0891165746, 9780891165743, USA, 1988.
- SZYBIST. J.P, BOEHMAN. A.L, Behavior of a diesel injection system with biodiesel fuel., Society of Automotive Engineers, Technical Paper, vol.-01-1039, 2003.
- TALENS. L, VILLALBA. G, GABARREL. X., “Exergy analysis applied to biodiesel production”, *Resources Conservation & Recycling*, Vol 1 pp 1 –13, 2006.
- TAYLOR. C.F, *The Internal-Combustion Engine in Theory and Practice: Combustion, Fuels, Materials, Design*, ISBN 0262700271, 9780262700276, 795p, Ed. MIT,1985.
- THOMPSON, J.C., PETERSON. C. L, REECE. D. L, and BECK. S. M, Two-Year Storage Study with Methyl and Ethyl Esters of Rapeseed, *Trans. ASAE* 41: 931–939 (1998).
- TSATSARONIS. G, TAWFIK. T.A., “Thermoeconomics analysis and optimization of energy systems”. *Progress Energy Combustion and Sciences*, vol 19, pp 227 – 257, 1993.
- TUNA, C. E. Um método de análise termoeconômica para otimização de sistemas energéticos. Guaratinguetá. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 1999
- VAN GERPEN. J, Biodiesel processing and production, University of Idaho, Moscow, *Fuel Processing Technology*, 86, 1097-1107, 2005.

- VALERO. A, LOZANO. F.A, SERRA. L, TSATSARONIS. G, PISA. G, FRANGOPOULOS. C, VON SPAKOVSKY. M.R, “CGAM Problem. Definition and Conventional Solution”, Energy, vol 19, pp 279 –286, 1994.
- VALERO. A, TORRES. C, LOZANO. M.A, “On the unification of thermoeconomics theories”. ASME. HTD, Vol 124 Simulation of Thermal Energy System. Eds. RF Boehm and Y.M El-Sayed, ASME Book N° H00527, pp 63 –74. NY 1989.
- VAN GERPEN J. Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology, 86: 1097–1107, 2005.
- VAN GERPEN. J.H, HAMMOND. E.G, YU. L, MONYEM. A, “Determinig the influence of contaminant on Biodiesel Properties”, Society of Automotive Engineers Technical papers Series n° 971685, SAE, Warrendale, PA, 1997.
- VEJA. Revista Brasileira. Ed N° 2052. (19 de março de 2008). São Paulo – Brasil. http://veja.abril.com.br/190308/popup_energia.html.
- VILLELA I.A.C, SILVEIRA. J.L, “Ecological Efficiency in thermoelectrical power plants”, Applied Thermal Engineering 27, 840 – 847, 2007.
- VON SPAKOVSKY. M.R, “A practical Generalized Analysis Approach for the Optimal Thermoeconomics Design and Improvement of real – world Thermal System, School of mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology, Ph. D. Dissertation. 1986.
- WALL. G., Future research of exergy and its application. ECOS’99. International Conference on Efficiency , Cost, Otimization, Simulation and Environmental Aspects of Energy System”, 1999.
- WALTON. J., The fuel possibilities of vegetables oils, Gas Oil Power 33:167-168 (1938). Chem. Abstr. 33:833, 1939.
- ZHANG YU, VAN GERPEN J.H., Combustion analysis of esters of soyabean oil in a diesel engine. SAE paper no. 960765, 1996.
- ZHANG. X., Biodegradability of biodiesel in the aquatic and soil environments. Ph.D. dissertation, Department of Biological and Agricultural Engineering, University of Idaho, Moscow, ID, 1996.

- ZHANG. X, PETERSON. C, REECE. D, HAWS. R, MOLLER. G., Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment. Transactions of the ASAE 41, 1423–1430, 1998
- ZHANG. Y, DUBÉ. M, MALEAN. D, KATES. M, Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, Bioresource Technology. 90, pp 229–240, 2003b.
- ZHANG. Y, DUBÉ. M, MALEAN. D, KATES. M, Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, Bioresource Technology, Vol89, pp1-16, 2003a
- ZHANG. Y., Design and Economics assessment of Biodiesel production from waste cooking oil. M.A.sc. thesis, Departament of Chemical Engineering, University of Ottawa, 2002.
- <http://www.anp.gov.br/estatisticas>
- <http://www.biodiesel.org/>
- Instituto Francês do Petróleo <http://www.ifp-school.com/>.
- <http://www.revistabiodiesel.com.br/>.

ANEXOS

1			Case Name:	G:\TESES HYSYS\3\1 OIL.HSC	
2	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA	Unit Set:			SI
3		Date/Time:			Mon Nov 09 15:29:40 2009
4		Material Stream: 1		FLUXO N° 01	Fluid Package: OIL
5					Property Package: NRTL - Ideal
6	CONDITIONS				
7		Overall	Liquid Phase		
8	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000		
9	Temperature: (C)	25.00 *	25.00		
10	Pressure: (kPa)	100.0 *	100.0		
11	Molar Flow (kgmole/h)	3.740	3.740		
12	Mass Flow (kg/h)	1050 *	1050		
13	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	1.169	1.169		
14	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-7.333e+005	-7.333e+005		
15	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	38.41	38.41		
16	Heat Flow (kJ/h)	-2.742e+006	-2.742e+006		
17	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	1.175 *	1.175		
18	PROPERTIES				
19		Overall	Liquid Phase		
20	Molecular Weight	280.8	280.8		
21	Molar Density (kgmole/m3)	3.158	3.158		
22	Mass Density (kg/m3)	886.7	886.7		
23	Act. Volume Flow (m3/h)	1.184	1.184		
24	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-2612	-2612		
25	Mass Entropy (kJ/kg-C)	0.1368	0.1368		
26	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	535.0	535.0		
27	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	1.906	1.906		
28	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---		
29	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---		
30	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000		
31	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000		
32	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---		
33	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000		
34	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---		
35	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	3.198	3.198		
36	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	535.0	535.0		
37	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	88.43	88.43		
38	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	897.9	897.9		
39	Act. Liq. Flow (m3/s)	3.289e-004	3.289e-004		
40	Z Factor	1.277e-002	1.277e-002		
41	Watson K	11.61	11.61		
42	User Property	---	---		
43	Cp/(Cp - R)	1.016	1.016		
44	Cp/Cv	1.062	1.062		
45	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	1.075e+005	1.075e+005		
46	Kinematic Viscosity (cSt)	33.24	33.24		
47	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	893.5	893.5		
48	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	1.175	1.175		
49	Liquid Fraction	1.000	1.000		
50	Molar Volume (m3/kgmole)	0.3166	0.3166		
51	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	382.8	---		
52	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000		
53	Surface Tension (dyne/cm)	28.18	28.18		
54	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1216	0.1216		
55	Viscosity (cP)	29.48	29.48		
56	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	526.7	526.7		
57	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	1.876	1.876		
58	Cv (kJ/kgmole-C)	503.8	503.8		
59	Mass Cv (kJ/kg-C)	1.795	1.795		
60	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---		
61	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---		
62	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---		
63	Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	---		
64	True VP at 37.8 C (kPa)	3.070e-006	3.070e-006		
65	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	1.175	1.175		
66	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> Hyprotech Ltd. HYSYS v3.2 (Build 5029) Page 1 of 1 </div>				

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name:	G:\ITESES HYSYS\W3\2 OIL_HSC		
2			Unit Set:	SI		
3			Date/Time:	Mon Nov 09 18:46:29 2009		
4						
5	Material Stream: 1		FLUXO N° 02		Fluid Package:	OIL
6					Property Package:	NRTL - Ideal
7						
8	CONDITIONS					
9						
10		Overall	Liquid Phase			
11	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000			
12	Temperature: (C)	25.00 *	25.00			
13	Pressure: (kPa)	400.0 *	400.0			
14	Molar Flow (kgmole/h)	3.740	3.740			
15	Mass Flow (kg/h)	1050 *	1050			
16	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	1.169	1.169			
17	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-7.333e+005	-7.333e+005			
18	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	49.94	49.94			
19	Heat Flow (kJ/h)	-2.742e+006	-2.742e+006			
20	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	1.175 *	1.175			
21						
22	PROPERTIES					
23						
24		Overall	Liquid Phase			
25	Molecular Weight	280.8	280.8			
26	Molar Density (kgmole/m3)	3.160	3.160			
27	Mass Density (kg/m3)	887.1	887.1			
28	Act. Volume Flow (m3/h)	1.184	1.184			
29	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-2612	-2612			
30	Mass Entropy (kJ/kg-C)	0.1779	0.1779			
31	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	535.0	535.0			
32	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	1.906	1.906			
33	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---			
34	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---			
35	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000			
36	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000			
37	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---			
38	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000			
39	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---			
40	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	3.198	3.198			
41	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	535.0	535.0			
42	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	88.43	88.43			
43	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	897.9	897.9			
44	Act. Liq. Flow (m3/s)	3.288e-004	3.288e-004			
45	Z Factor	5.107e-002	5.107e-002			
46	Watson K	11.61	11.61			
47	User Property	---	---			
48	Cp/(Cp - R)	1.016	1.016			
49	Cp/Cv	1.062	1.062			
50	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	7.840e+004	7.840e+004			
51	Kinematic Viscosity (cSt)	33.24	33.24			
52	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	893.5	893.5			
53	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	1.175	1.175			
54	Liquid Fraction	1.000	1.000			
55	Molar Volume (m3/kgmole)	0.3165	0.3165			
56	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	279.2	---			
57	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000			
58	Surface Tension (dyne/cm)	28.18	28.18			
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1216	0.1216			
60	Viscosity (cP)	29.49	29.49			
61	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	526.7	526.7			
62	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	1.876	1.876			
63	Cv (kJ/kgmole-C)	503.7	503.7			
64	Mass Cv (kJ/kg-C)	1.794	1.794			
65	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---			
66	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---			
67	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---			
68	Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	---			
69	True VP at 37.8 C (kPa)	3.070e-006	3.070e-006			
70	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	1.175	1.175			
71	Hyprotech Ltd. HYSYS v3.2 (Build 5029) Page 1 of 1					

1			Case Name:	G:\TESES HYSYS\33 OIL HSC
2	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA			
3		Unit Set:	SI	
4		Date/Time:	Mon Nov 09 18:47:23 2009	
5				
6	Material Stream: 1	FLUXO N° 03	Fluid Package:	OIL
7			Property Package:	NRTL - Ideal
8				
9	CONDITIONS			
10				
11		Overall	Liquid Phase	
12	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000	
13	Temperature: (C)	60.00 *	60.00	
14	Pressure: (kPa)	400.0 *	400.0	
15	Molar Flow (kgmole/h)	3.740	3.740	
16	Mass Flow (kg/h)	1050 *	1050	
17	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	1.169	1.169	
18	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-7.139e+005	-7.139e+005	
19	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	149.7	149.7	
20	Heat Flow (kJ/h)	-2.670e+006	-2.670e+006	
21	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	1.175 *	1.175	
22				
23	PROPERTIES			
24		Overall	Liquid Phase	
25	Molecular Weight	280.8	280.8	
26	Molar Density (kgmole/m3)	3.074	3.074	
27	Mass Density (kg/m3)	863.0	863.0	
28	Act. Volume Flow (m3/h)	1.217	1.217	
29	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-2543	-2543	
30	Mass Entropy (kJ/kg-C)	0.5333	0.5333	
31	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	572.4	572.4	
32	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.039	2.039	
33	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---	
34	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---	
35	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000	
36	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000	
37	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	
38	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	
39	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---	
40	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	3.198	3.198	
41	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	572.4	572.4	
42	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	88.43	88.43	
43	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	897.9	897.9	
44	Act. Liq. Flow (m3/s)	3.379e-004	3.379e-004	
45	Z Factor	4.698e-002	4.698e-002	
46	Watson K	11.61	11.61	
47	User Property	---	---	
48	Cp/(Cp - R)	1.015	1.015	
49	Cp/Cv	1.072	1.072	
50	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	7.840e+004	7.840e+004	
51	Kinematic Viscosity (cSt)	13.67	13.67	
52	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	893.5	893.5	
53	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	1.175	1.175	
54	Liquid Fraction	1.000	1.000	
55	Molar Volume (m3/kgmole)	0.3253	0.3253	
56	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	279.2	---	
57	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000	
58	Surface Tension (dyne/cm)	25.70	25.70	
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1166	0.1166	
60	Viscosity (cP)	11.80	11.80	
61	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	564.1	564.1	
62	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	2.009	2.009	
63	Cv (kJ/kgmole-C)	534.1	534.1	
64	Mass Cv (kJ/kg-C)	1.902	1.902	
65	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	
66	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	
67	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	
68	Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	---	
69	True VP at 37.8 C (kPa)	3.070e-006	3.070e-006	
70	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	1.175	1.175	
71	Hyprotech Ltd.		HYSYS v3.2 (Build 5029)	

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name: G:ITESES HYSYS\34 MET.HSC	
2			Unit Set: SI	
3			Date/Time: Mon Nov 09 18:49:30 2009	
4				
5				
6	Material Stream: 1		FLUXO N° 04	
7			Fluid Package: ME 4	
8			Property Package: NRTL - Ideal	
9	CONDITIONS			
10		Overall	Liquid Phase	
11				
12	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000	
13	Temperature: (C)	25.00 *	25.00	
14	Pressure: (kPa)	100.0 *	100.0	
15	Molar Flow (kgmole/h)	3.658	3.658	
16	Mass Flow (kg/h)	117.2 *	117.2	
17	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	0.1473	0.1473	
18	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.394e+005	-2.394e+005	
19	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	46.58	46.58	
20	Heat Flow (kJ/h)	-8.758e+005	-8.758e+005	
21	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	0.1472 *	0.1472	
22	PROPERTIES			
23		Overall	Liquid Phase	
24				
25	Molecular Weight	32.04	32.04	
26	Molar Density (kgmole/m3)	24.53	24.53	
27	Mass Density (kg/m3)	786.1	786.1	
28	Act. Volume Flow (m3/h)	0.1491	0.1491	
29	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-7473	-7473	
30	Mass Entropy (kJ/kg-C)	1.454	1.454	
31	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	115.5	115.5	
32	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	3.604	3.604	
33	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	6.381e+005	6.381e+005	
34	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	1.991e+004	1.991e+004	
35	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000	
36	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000	
37	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	
38	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	
39	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---	
40	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	24.83	24.83	
41	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	115.5	115.5	
42	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	86.48	86.48	
43	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	795.7	795.7	
44	Act. Liq. Flow (m3/s)	4.142e-005	4.142e-005	
45	Z Factor	1.644e-003	1.644e-003	
46	Watson K	10.63	10.63	
47	User Property	---	---	
48	Cp/(Cp - R)	1.078	1.078	
49	Cp/Cv	1.269	1.269	
50	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	3.531e+004	3.531e+004	
51	Kinematic Viscosity (cSt)	0.6930	0.6930	
52	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	796.4	796.4	
53	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	0.1472	0.1472	
54	Liquid Fraction	1.000	1.000	
55	Molar Volume (m3/kgmole)	4.076e-002	4.076e-002	
56	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	1102	---	
57	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000	
58	Surface Tension (dyne/cm)	29.59	29.59	
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1797	0.1797	
60	Viscosity (cP)	0.5447	0.5447	
61	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	107.2	107.2	
62	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	3.345	3.345	
63	Cv (kJ/kgmole-C)	91.03	91.03	
64	Mass Cv (kJ/kg-C)	2.841	2.841	
65	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	
66	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	
67	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	
68	Reid VP at 37.8 C (kPa)	1.583e+004	1.583e+004	
69	True VP at 37.8 C (kPa)	32.00	32.00	
70	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	0.1472	0.1472	
71	Hyprotech Ltd.		HYSYS v3.2 (Build 5029)	

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name: G:\TESES HYSYS\3\5 NAOH.HSC	
2			Unit Set: SI	
3			Date/Time: Mon Nov 09 18:50:34 2009	
4				
5			Fluid Package: NaOH	
6	Material Stream: 1		FLUXO N° 05	Property Package: NRTL - Ideal
7				
8	CONDITIONS			
9				
10		Overall	Liquid Phase	
11	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000	
12	Temperature: (C)	25.00 *	25.00	
13	Pressure: (kPa)	100.0 *	100.0	
14	Molar Flow (kgmole/h)	0.2500	0.2500	
15	Mass Flow (kg/h)	10.00 *	10.00	
16	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	4.695e-003	4.695e-003	
17	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-3.506e+005	-3.506e+005	
18	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	-1051	-1051	
19	Heat Flow (kJ/h)	-8.766e+004	-8.766e+004	
20	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	4.695e-003 *	4.695e-003	
21				
22	PROPERTIES			
23				
24		Overall	Liquid Phase	
25	Molecular Weight	40.00	40.00	
26	Molar Density (kgmole/m3)	53.25	53.25	
27	Mass Density (kg/m3)	2130	2130	
28	Act. Volume Flow (m3/h)	4.695e-003	4.695e-003	
29	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-8766	-8766	
30	Mass Entropy (kJ/kg-C)	-26.28	-26.28	
31	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	128.8	128.8	
32	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	3.220	3.220	
33	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---	
34	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---	
35	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000	
36	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000	
37	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	
38	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	
39	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---	
40	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	53.25	53.25	
41	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	128.8	128.8	
42	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	5.912	5.912	
43	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	2130	2130	
44	Act. Liq. Flow (m3/s)	1.304e-006	1.304e-006	
45	Z Factor	7.575e-004	7.575e-004	
46	Watson K	6.750	6.750	
47	User Property	---	---	
48	Cp/(Cp - R)	1.069	1.069	
49	Cp/Cv	1.000	1.000	
50	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	1.469e+005	1.469e+005	
51	Kinematic Viscosity (cSt)	2.216e+013	2.216e+013	
52	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	2130	2130	
53	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	4.695e-003	4.695e-003	
54	Liquid Fraction	1.000	1.000	
55	Molar Volume (m3/kgmole)	1.878e-002	1.878e-002	
56	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	3673	---	
57	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000	
58	Surface Tension (dyne/cm)	9238	9238	
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.3531	0.3531	
60	Viscosity (cP)	4.721e+013	4.721e+013	
61	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	120.5	120.5	
62	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	3.012	3.012	
63	Cv (kJ/kgmole-C)	128.8	128.8	
64	Mass Cv (kJ/kg-C)	3.220	3.220	
65	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	
66	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	
67	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	
68	Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	---	
69	True VP at 37.8 C (kPa)	---	---	
70	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	4.695e-003	4.695e-003	
71	Hyprotech Ltd.		HYSYS v3.2 (Build 5029)	



TEAM LND
 Calgary, Alberta
 CANADA

Case Name: G:\TESES HYSYS\3\6 MEOH NAOH.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Mon Nov 09 18:51:05 2009

Material Stream: 1

Fluid Package: MeOH NaOH 34

Property Package: NRTL - Ideal

CONDITIONS

	Overall	Liquid Phase
Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000
Temperature: (C)	25.00 *	25.00
Pressure: (kPa)	100.0 *	100.0
Molar Flow (kgmole/h)	3.908	3.908
Mass Flow (kg/h)	127.2 *	127.2
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	0.1520	0.1520
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.465e+005	-2.465e+005
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	-21.67	-21.67
Heat Flow (kJ/h)	-9.634e+005	-9.634e+005
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	0.1466 *	0.1466

PROPERTIES

	Overall	Liquid Phase
Molecular Weight	32.55	32.55
Molar Density (kgmole/m3)	26.36	26.36
Mass Density (kg/m3)	858.1	858.1
Act. Volume Flow (m3/h)	0.1482	0.1482
Mass Enthalpy (kJ/kg)	-7574	-7574
Mass Entropy (kJ/kg-C)	-0.6657	-0.6657
Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	116.3	116.3
Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	3.574	3.574
Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---
Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---
Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000
Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000
Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---
Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000
Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---
Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	25.71	25.71
Specific Heat (kJ/kgmole-C)	116.3	116.3
Std. Gas Flow (STD_m3/h)	92.40	92.40
Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	836.9	836.9
Act. Liq. Flow (m3/s)	4.118e-005	4.118e-005
Z Factor	1.530e-003	1.530e-003
Watson K	10.61	10.61
User Property	---	---
Cp/(Cp - R)	1.077	1.077
Cp/Cv	1.271	1.271
Heat of Vap. (kJ/kgmole)	1.263e+005	1.263e+005
Kinematic Viscosity (cSt)	1.094	1.094
Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	867.4	867.4
Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	0.1466	0.1466
Liquid Fraction	1.000	1.000
Molar Volume (m3/kgmole)	3.794e-002	3.794e-002
Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	3881	---
Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000
Surface Tension (dyne/cm)	618.7	618.7
Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1886	0.1886
Viscosity (cP)	0.9384	0.9384
Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	108.0	108.0
Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	3.319	3.319
Cv (kJ/kgmole-C)	91.50	91.50
Mass Cv (kJ/kg-C)	2.811	2.811
Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---
Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---
Cp/Cv (Ent. Method)	---	---
Reid VP at 37.8 C (kPa)	29.95	29.95
True VP at 37.8 C (kPa)	29.97	29.97
Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)[m3/h]	0.1466	0.1466

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name:	G:\TESES HYSYS\3\7 MEOH NAOH.HSC
2			Unit Set:	SI
3			Date/Time:	Mon Nov 09 18:54:13 2009
4				
5	Material Stream: 1		FLUXO N° 07	Fluid Package: MeOH NaOH 34
6				Property Package: NRTL - Ideal
7	CONDITIONS			
8		Overall	Liquid Phase	
9	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000	
10	Temperature: (C)	26.70 *	26.70	
11	Pressure: (kPa)	400.0 *	400.0	
12	Molar Flow (kgmole/h)	3.908	3.908	
13	Mass Flow (kg/h)	127.2 *	127.2	
14	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	0.1520	0.1520	
15	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.463e+005	-2.463e+005	
16	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	-8.466	-8.466	
17	Heat Flow (kJ/h)	-9.627e+005	-9.627e+005	
18	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	0.1466 *	0.1466	
19	PROPERTIES			
20		Overall	Liquid Phase	
21	Molecular Weight	32.55	32.55	
22	Molar Density (kgmole/m3)	26.32	26.32	
23	Mass Density (kg/m3)	856.6	856.6	
24	Act. Volume Flow (m3/h)	0.1485	0.1485	
25	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-7568	-7568	
26	Mass Entropy (kJ/kg-C)	-0.2601	-0.2601	
27	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	116.5	116.5	
28	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	3.579	3.579	
29	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---	
30	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---	
31	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000	
32	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000	
33	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	
34	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	
35	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---	
36	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	25.71	25.71	
37	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	116.5	116.5	
38	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	92.40	92.40	
39	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	836.9	836.9	
40	Act. Liq. Flow (m3/s)	4.125e-005	4.125e-005	
41	Z Factor	6.097e-003	6.097e-003	
42	Watson K	10.61	10.61	
43	User Property	---	---	
44	Cp/(Cp - R)	1.077	1.077	
45	Cp/Cv	1.272	1.272	
46	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	1.346e+005	1.346e+005	
47	Kinematic Viscosity (cSt)	1.068	1.068	
48	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	867.4	867.4	
49	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	0.1466	0.1466	
50	Liquid Fraction	1.000	1.000	
51	Molar Volume (m3/kgmole)	3.800e-002	3.800e-002	
52	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	4134	---	
53	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000	
54	Surface Tension (dyne/cm)	617.9	617.9	
55	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1879	0.1879	
56	Viscosity (cP)	0.9149	0.9149	
57	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	108.2	108.2	
58	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	3.324	3.324	
59	Cv (kJ/kgmole-C)	91.60	91.60	
60	Mass Cv (kJ/kg-C)	2.814	2.814	
61	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	
62	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	
63	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	
64	Reid VP at 37.8 C (kPa)	29.95	29.95	
65	True VP at 37.8 C (kPa)	29.97	29.97	
66	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)[m3/h]	0.1466	0.1466	
67	Hyprotech Ltd.			
68	HYSYS v3.2 (Build 5029)			
69	Page 1 of 1			



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: G:\TESES HYSYS\3\8 MEOH NaOH.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Mon Nov 09 18:54:50 2009

Material Stream: 1

FLUXO N° 08

Fluid Package: MeOH NaOH 34

Property Package: NRTL - Ideal

CONDITIONS

	Overall	Liquid Phase		
Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000		
Temperature: (C)	26.70 *	26.70		
Pressure: (kPa)	400.0 *	400.0		
Molar Flow (kgmole/h)	7.375	7.375		
Mass Flow (kg/h)	238.4 *	238.4		
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	0.2913	0.2913		
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.432e+005	-2.432e+005		
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	21.89	21.89		
Heat Flow (kJ/h)	-1.793e+006	-1.793e+006		
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	0.2852 *	0.2852		

PROPERTIES

	Overall	Liquid Phase		
Molecular Weight	32.32	32.32		
Molar Density (kgmole/m3)	25.51	25.51		
Mass Density (kg/m3)	824.7	824.7		
Act. Volume Flow (m3/h)	0.2891	0.2891		
Mass Enthalpy (kJ/kg)	-7523	-7523		
Mass Entropy (kJ/kg-C)	0.6772	0.6772		
Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	116.1	116.1		
Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	3.592	3.592		
Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---		
Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---		
Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000		
Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000		
Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---		
Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000		
Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---		
Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	25.31	25.31		
Specific Heat (kJ/kgmole-C)	116.1	116.1		
Std. Gas Flow (STD_m3/h)	174.4	174.4		
Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	818.3	818.3		
Act. Liq. Flow (m3/s)	8.030e-005	8.030e-005		
Z Factor	6.289e-003	6.289e-003		
Watson K	10.63	10.63		
User Property	---	---		
Cp/(Cp - R)	1.077	1.077		
Cp/Cv	1.271	1.271		
Heat of Vap. (kJ/kgmole)	1.228e+005	1.228e+005		
Kinematic Viscosity (cSt)	0.8678	0.8678		
Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	835.9	835.9		
Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	0.2852	0.2852		
Liquid Fraction	1.000	1.000		
Molar Volume (m3/kgmole)	3.920e-002	3.920e-002		
Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	3798	---		
Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000		
Surface Tension (dyne/cm)	356.5	356.5		
Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1839	0.1839		
Viscosity (cP)	0.7157	0.7157		
Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	107.8	107.8		
Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	3.335	3.335		
Cv (kJ/kgmole-C)	91.38	91.38		
Mass Cv (kJ/kg-C)	2.827	2.827		
Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---		
Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---		
Cp/Cv (Ent. Method)	---	---		
Reid VP at 37.8 C (kPa)	30.86	30.86		
True VP at 37.8 C (kPa)	30.86	30.86		
Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	0.2852	0.2852		

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA			Case Name:	G:\TESES HYSYS\319 BIO.HSC
2				Unit Set:	SI
3				Date/Time:	Mon Nov 09 18:55:28 2009
4					
5	Material Stream: 1			FLUXO N° 09	Fluid Package: BIO 6
6					Property Package: NRTL - Ideal
7				CONDITIONS	
8					
9					
10					
11					
12	Vapour / Phase Fraction	Overall	Liquid Phase	Liquid Phase	
13	Temperature: (C)	0.0000	0.8065	0.1935	
14	Pressure: (kPa)	60.00 *	60.00	60.00	
15	Molar Flow (kgmole/h)	400.0 *	400.0	400.0	
16	Molar Flow (kgmole/h)	8.527	6.876	1.650	
17	Mass Flow (kg/h)	1288 *	1177	111.7	
18	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	1.437	1.322	0.1156	
19	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-4.916e+005	-5.163e+005	-3.886e+005	
20	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	165.2	187.9	70.41	
21	Heat Flow (kJ/h)	-4.192e+006	-3.550e+006	-6.412e+005	
22	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	1.313 *	1.215	0.1161	
23	PROPERTIES				
24					
25	Molecular Weight	Overall	Liquid Phase	Liquid Phase	
26	Molar Density (kgmole/m3)	151.1	171.1	67.71	
27	Mass Density (kg/m3)	6.124	5.415	13.46	
28	Act. Volume Flow (m3/h)	925.3	926.6	911.5	
29	Act. Volume Flow (m3/h)	1.392	1.270	0.1226	
30	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-3253	-3017	-5739	
31	Mass Entropy (kJ/kg-C)	1.093	1.098	1.040	
32	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	336.3	372.6	185.3	
33	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.226	2.177	2.737	
34	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---	---	
35	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---	---	
36	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	0.9196	8.039e-002	
37	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	0.9133	8.672e-002	
38	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	---	
39	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	0.0000	
40	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---	---	
41	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	5.932	5.202	14.28	
42	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	336.3	372.6	185.3	
43	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	201.6	162.6	39.02	
44	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	896.3	890.2	966.9	
45	Act. Liq. Flow (m3/s)	3.868e-004	3.527e-004	3.405e-005	
46	Z Factor	---	2.667e-002	1.073e-002	
47	Watson K	11.08	11.25	9.713	
48	User Property	---	---	---	
49	Cp/(Cp - R)	1.025	1.023	1.047	
50	Cp/Cv	1.169	1.156	1.500	
51	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	5.036e+005	5.036e+005	5.036e+005	
52	Kinematic Viscosity (cSt)	3.134	3.407	3.177	
53	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	981.1	968.5	962.7	
54	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	1.313	1.215	0.1161	
55	Liquid Fraction	1.000	1.000	1.000	
56	Molar Volume (m3/kgmole)	0.1633	0.1847	7.428e-002	
57	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	3333	---	---	
58	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	0.8065	0.1935	
59	Surface Tension (dyne/cm)	---	266.0	234.5	
60	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1379	0.1348	0.1744	
61	Viscosity (cP)	3.134	3.157	2.896	
62	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	328.0	364.3	---	
63	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	2.171	2.129	---	
64	Cv (kJ/kgmole-C)	287.7	322.2	---	
65	Mass Cv (kJ/kg-C)	1.904	1.883	---	
66	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	---	
67	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	---	
68	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	---	
69	Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	20.14	19.75	
70	True VP at 37.8 C (kPa)	20.12	20.28	19.82	
71	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	1.215	1.215	0.0000	

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name:	G:\TESES HYSYS\W3\10 MEOH.HSC
2			Unit Set:	SI
3			Date/Time:	Mon Nov 09 18:56:02 2009
4				
5	Material Stream: 1		FLUXO N° 10	Fluid Package: MeOH 5
6				Property Package: NRTL - Ideal
7	CONDITIONS			
8		Overall	Vapour Phase	
9	Vapour / Phase Fraction	1.0000	1.0000	
10	Temperature: (C)	28.20 *	28.20	
11	Pressure: (kPa)	20.00 *	20.00	
12	Molar Flow (kgmole/h)	3.470	3.470	
13	Mass Flow (kg/h)	111.2 *	111.2	
14	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	0.1397	0.1397	
15	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.011e+005	-2.011e+005	
16	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	188.6	188.6	
17	Heat Flow (kJ/h)	-6.980e+005	-6.980e+005	
18	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	0.1396 *	0.1396	
19				
20				
21				
22	PROPERTIES			
23		Overall	Vapour Phase	
24	Molecular Weight	32.04	32.04	
25	Molar Density (kgmole/m3)	7.982e-003	7.982e-003	
26	Mass Density (kg/m3)	0.2558	0.2558	
27	Act. Volume Flow (m3/h)	434.7	434.7	
28	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-6278	-6278	
29	Mass Entropy (kJ/kg-C)	5.886	5.886	
30	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	44.11	44.11	
31	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	1.376	1.376	
32	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	6.381e+005	6.381e+005	
33	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	1.991e+004	1.991e+004	
34	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000	
35	Phase Fraction [Mass Basis]	4.941e-324	1.000	
36	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	
37	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	
38	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	434.7	
39	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	24.83	24.83	
40	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	44.11	44.11	
41	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	82.05	82.05	
42	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	795.7	795.7	
43	Act. Liq. Flow (m3/s)	---	---	
44	Z Factor	1.000	1.000	
45	Watson K	10.63	10.63	
46	User Property	---	---	
47	Cp/(Cp - R)	1.232	1.232	
48	Cp/Cv	1.232	1.232	
49	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	3.791e+004	3.791e+004	
50	Kinematic Viscosity (cSt)	22.48	22.48	
51	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	796.4	796.4	
52	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	0.1396	0.1396	
53	Liquid Fraction	0.0000	0.0000	
54	Molar Volume (m3/kgmole)	125.3	125.3	
55	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	1183	---	
56	Phase Fraction [Molar Basis]	1.0000	1.0000	
57	Surface Tension (dyne/cm)	---	---	
58	Thermal Conductivity (W/m-K)	1.329e-002	1.329e-002	
59	Viscosity (cP)	5.751e-003	5.751e-003	
60	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	35.79	35.79	
61	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	1.117	1.117	
62	Cv (kJ/kgmole-C)	35.79	35.79	
63	Mass Cv (kJ/kg-C)	1.117	1.117	
64	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	
65	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	
66	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	
67	Reid VP at 37.8 C (kPa)	1.583e+004	1.583e+004	
68	True VP at 37.8 C (kPa)	32.00	32.00	
69	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	0.1396	0.1396	
70				
71	Hyprotech Ltd.		HYSYS v3.2 (Build 5029)	Page 1 of 1

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name:	G:\TESES HYSYS\3\11 MEOH.HSC		
2			Unit Set:	SI		
3			Date/Time:	Mon Nov 09 18:56:39 2009		
4			Material Stream: 1		Fluid Package:	MeOH 5
5					Property Package:	NRTL - Ideal
6	FLUXO N° 11					
7	CONDITIONS					
8		Overall	Liquid Phase			
9	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000			
10	Temperature: (C)	26.70 *	26.70			
11	Pressure: (kPa)	400.0 *	400.0			
12	Molar Flow (kgmole/h)	3.470	3.470			
13	Mass Flow (kg/h)	111.2 *	111.2			
14	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	0.1397	0.1397			
15	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.392e+005	-2.392e+005			
16	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	59.49	59.49			
17	Heat Flow (kJ/h)	-8.302e+005	-8.302e+005			
18	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	0.1396 *	0.1396			
19	PROPERTIES					
20		Overall	Liquid Phase			
21	Molecular Weight	32.04	32.04			
22	Molar Density (kgmole/m3)	24.48	24.48			
23	Mass Density (kg/m3)	784.5	784.5			
24	Act. Volume Flow (m3/h)	0.1417	0.1417			
25	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-7466	-7466			
26	Mass Entropy (kJ/kg-C)	1.857	1.857			
27	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	115.6	115.6			
28	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	3.609	3.609			
29	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	6.381e+005	6.381e+005			
30	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	1.991e+004	1.991e+004			
31	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000			
32	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000			
33	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---			
34	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000			
35	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---			
36	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	24.83	24.83			
37	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	115.6	115.6			
38	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	82.05	82.05			
39	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	795.7	795.7			
40	Act. Liq. Flow (m3/s)	3.937e-005	3.937e-005			
41	Z Factor	6.553e-003	6.553e-003			
42	Watson K	10.63	10.63			
43	User Property	---	---			
44	Cp/(Cp - R)	1.077	1.077			
45	Cp/Cv	1.269	1.269			
46	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	3.232e+004	3.232e+004			
47	Kinematic Viscosity (cSt)	0.6781	0.6781			
48	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	796.4	796.4			
49	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	0.1396	0.1396			
50	Liquid Fraction	1.000	1.000			
51	Molar Volume (m3/kgmole)	4.084e-002	4.084e-002			
52	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	1009	---			
53	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000			
54	Surface Tension (dyne/cm)	29.32	29.32			
55	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1790	0.1790			
56	Viscosity (cP)	0.5320	0.5320			
57	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	107.3	107.3			
58	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	3.350	3.350			
59	Cv (kJ/kgmole-C)	91.16	91.16			
60	Mass Cv (kJ/kg-C)	2.845	2.845			
61	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---			
62	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---			
63	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---			
64	Reid VP at 37.8 C (kPa)	1.583e+004	1.583e+004			
65	True VP at 37.8 C (kPa)	32.00	32.00			
66	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)[m3/h]	0.1396	0.1396			
67	Hyprotech Ltd.					
68	HYSYS v3.2 (Build 5029)					
69	Page 1 of 1					

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name:	G:\TESES HYSYSV3\12 BIO.HSC		
2			Unit Set:	SI		
3			Date/Time:	Mon Nov 09 18:57:14 2009		
4						
5	Material Stream: 1		FLUXO N° 12		Fluid Package:	BIO 8
6					Property Package:	NRTL - Ideal
7						
8	CONDITIONS					
9						
10						
11		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	
12	Vapour / Phase Fraction	0.0168	0.0168	0.7382	0.2450	
13	Temperature: (C)	122.3 *	122.3	122.3	122.3	
14	Pressure: (kPa)	30.00 *	30.00	30.00	30.00	
15	Molar Flow (kgmole/h)	5.027	8.435e-002	3.711	1.232	
16	Mass Flow (kg/h)	1177 *	2.978	1055	118.9	
17	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	1.298	3.686e-003	1.195	9.933e-002	
18	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-6.371e+005	-2.026e+005	-6.523e+005	-6.211e+005	
19	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	327.0	200.0	418.8	59.04	
20	Heat Flow (kJ/h)	-3.203e+006	-1.709e+004	-2.421e+006	-7.650e+005	
21	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	1.169 *	3.611e-003	1.160	9.209e-002	
22	PROPERTIES					
23						
24		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	
25	Molecular Weight	234.2	35.30	284.3	96.58	
26	Molar Density (kgmole/m3)	0.4731	9.123e-003	2.912	11.53	
27	Mass Density (kg/m3)	110.8	0.3221	827.8	1113	
28	Act. Volume Flow (m3/h)	10.63	9.246	1.275	0.1069	
29	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-2721	-5739	-2294	-6431	
30	Mass Entropy (kJ/kg-C)	1.397	5.665	1.473	0.6113	
31	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	538.4	56.44	642.6	257.5	
32	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.299	1.599	2.260	2.666	
33	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---	---	---	
34	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---	---	---	
35	Phase Fraction [Vol. Basis]	2.839e-003	2.839e-003	0.9207	7.650e-002	
36	Phase Fraction [Mass Basis]	2.530e-003	2.530e-003	0.8964	0.1010	
37	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	---	---	
38	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
39	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	9.246	---	---	
40	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	3.872	22.88	3.105	12.40	
41	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	538.4	56.44	642.6	257.5	
42	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	118.9	1.994	87.76	29.12	
43	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	906.6	807.8	882.8	1197	
44	Act. Liq. Flow (m3/s)	3.838e-004	---	3.541e-004	2.969e-005	
45	Z Factor	---	1.000	3.134e-003	7.916e-004	
46	Watson K	11.44	10.53	11.83	8.425	
47	User Property	---	---	---	---	
48	Cp/(Cp - R)	1.016	1.173	1.013	1.033	
49	Cp/Cv	1.000	1.173	1.119	0.8120	
50	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	6.237e+005	6.237e+005	6.237e+005	6.237e+005	
51	Kinematic Viscosity (cSt)	---	24.65	1.306	8.084	
52	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	1007	824.7	910.0	1292	
53	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	1.169	3.611e-003	1.160	9.209e-002	
54	Liquid Fraction	0.9832	0.0000	1.000	1.000	
55	Molar Volume (m3/kgmole)	2.114	109.6	0.3435	8.677e-002	
56	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	2664	---	---	---	
57	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0168	0.0168	0.7382	0.2450	
58	Surface Tension (dyne/cm)	---	---	305.0	521.1	
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	---	2.023e-002	9.575e-002	0.1905	
60	Viscosity (cP)	---	7.940e-003	1.081	8.998	
61	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	530.1	48.12	634.3	---	
62	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	2.264	1.363	2.231	---	
63	Cv (kJ/kgmole-C)	538.2	48.12	574.1	---	
64	Mass Cv (kJ/kg-C)	2.299	1.363	2.019	---	
65	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	---	---	
66	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	---	---	
67	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	---	---	
68	Reid VP at 37.8 C (kPa)	2.128	31.76	1.421	---	
69	True VP at 37.8 C (kPa)	2.165	31.77	1.480	1.277	
70	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	1.163	3.611e-003	1.160	0.0000	
71	Hyprotech Ltd.		HYSYS v3.2 (Build 5029)			Page 1 of 1



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: G:\TESES HYSYS\3\13 BIO.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Mon Nov 09 18:57:48 2009

Material Stream: 1

FLUXO N° 13

Fluid Package: BIO 8

Property Package: NRTL - Ideal

CONDITIONS

	Overall	Liquid Phase	Liquid Phase
Vapour / Phase Fraction	0.0000	0.7472	0.2528
Temperature: (C)	122.3 *	122.3	122.3
Pressure: (kPa)	200.0 *	200.0	200.0
Molar Flow (kgmole/h)	5.027	3.757	1.271
Mass Flow (kg/h)	1177 *	1057	120.4
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	1.298	1.197	0.1014
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-6.376e+005	-6.479e+005	-6.073e+005
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	341.6	430.9	77.67
Heat Flow (kJ/h)	-3.206e+006	-2.434e+006	-7.718e+005
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	1.169 *	1.159	9.537e-002

PROPERTIES

	Overall	Liquid Phase	Liquid Phase
Molecular Weight	234.2	281.3	94.77
Molar Density (kgmole/m3)	3.630	2.948	11.50
Mass Density (kg/m3)	850.0	829.2	1090
Act. Volume Flow (m3/h)	1.385	1.274	0.1105
Mass Enthalpy (kJ/kg)	-2723	-2303	-6408
Mass Entropy (kJ/kg-C)	1.459	1.532	0.8196
Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	539.8	636.5	254.0
Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.305	2.263	2.680
Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---	---
Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---	---
Phase Fraction [Vol. Basis]	---	0.9219	7.812e-002
Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	0.8977	0.1023
Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	---
Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	0.0000
Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---	---
Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	3.872	3.138	12.53
Specific Heat (kJ/kgmole-C)	539.8	636.5	254.0
Std. Gas Flow (STD_m3/h)	118.9	88.82	30.05
Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	906.6	882.8	1187
Act. Liq. Flow (m3/s)	3.847e-004	3.540e-004	3.069e-005
Z Factor	---	2.063e-002	5.287e-003
Watson K	11.44	11.82	8.466
User Property	---	---	---
Cp/(Cp - R)	1.016	1.013	1.034
Cp/Cv	1.137	1.119	1.034
Heat of Vap. (kJ/kgmole)	7.205e+005	7.205e+005	7.205e+005
Kinematic Viscosity (cSt)	1.333	1.305	7.572
Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	1007	911.6	1263
Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	1.169	1.159	9.537e-002
Liquid Fraction	1.000	1.000	1.000
Molar Volume (m3/kgmole)	0.2755	0.3392	8.692e-002
Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	3077	---	---
Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	0.7472	0.2528
Surface Tension (dyne/cm)	---	302.5	502.8
Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1014	9.628e-002	0.1881
Viscosity (cP)	1.333	1.082	8.256
Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	531.5	628.2	---
Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	2.270	2.233	---
Cv (kJ/kgmole-C)	474.7	568.6	---
Mass Cv (kJ/kg-C)	2.027	2.021	---
Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	---
Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	---
Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	---
Reid VP at 37.8 C (kPa)	2.128	2.224	2.042
True VP at 37.8 C (kPa)	2.165	2.309	2.054
Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	1.159	1.159	0.0000

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name:	G:\TESES HYSYS\14 BIO.HSC		
2			Unit Set:	SI		
3			Date/Time:	Mon Nov 09 18:58:19 2009		
4						
5	Material Stream: 1		FLUXO N° 14		Fluid Package:	BIO 9
6					Property Package:	NRTL - Ideal
7	CONDITIONS					
8						
9						
10						
11		Overall	Liquid Phase	Liquid Phase		
12	Vapour / Phase Fraction	0.0000	0.7465	0.2535		
13	Temperature: (C)	70.00 *	70.00	70.00		
14	Pressure: (kPa)	150.0 *	150.0	150.0		
15	Molar Flow (kgmole/h)	5.027	3.753	1.274		
16	Mass Flow (kg/h)	1177 *	1057	120.6		
17	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	1.298	1.197	0.1016		
18	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-6.647e+005	-6.802e+005	-6.193e+005		
19	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	229.5	304.8	8.039		
20	Heat Flow (kJ/h)	-3.342e+006	-2.553e+006	-7.893e+005		
21	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	1.169 *	1.159	9.565e-002		
22	PROPERTIES					
23						
24		Overall	Liquid Phase	Liquid Phase		
25	Molecular Weight	234.2	281.5	94.63		
26	Molar Density (kgmole/m3)	3.816	3.090	12.39		
27	Mass Density (kg/m3)	893.5	869.9	1172		
28	Act. Volume Flow (m3/h)	1.318	1.215	0.1029		
29	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-2839	-2416	-6545		
30	Mass Entropy (kJ/kg-C)	0.9803	1.082	8.495e-002		
31	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	496.2	583.0	240.6		
32	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.119	2.071	2.542		
33	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---	---		
34	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---	---		
35	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	0.9217	7.826e-002		
36	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	0.8976	0.1024		
37	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	---		
38	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	0.0000		
39	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---	---		
40	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	3.872	3.136	12.54		
41	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	496.2	583.0	240.6		
42	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	118.9	88.74	30.13		
43	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	906.6	882.8	1187		
44	Act. Liq. Flow (m3/s)	3.660e-004	3.374e-004	2.858e-005		
45	Z Factor	---	1.702e-002	4.244e-003		
46	Watson K	11.44	11.82	8.467		
47	User Property	---	---	---		
48	Cp/(Cp - R)	1.017	1.014	1.036		
49	Cp/Cv	1.132	1.116	1.036		
50	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	7.044e+005	7.044e+005	7.044e+005		
51	Kinematic Viscosity (cSt)	3.488	3.184	22.44		
52	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	1007	911.5	1261		
53	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	1.169	1.159	9.565e-002		
54	Liquid Fraction	1.000	1.000	1.000		
55	Molar Volume (m3/kgmole)	0.2621	0.3236	8.072e-002		
56	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	3008	---	---		
57	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	0.7465	0.2535		
58	Surface Tension (dyne/cm)	---	350.3	582.9		
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1090	0.1035	0.2044		
60	Viscosity (cP)	3.488	2.769	26.31		
61	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	487.9	574.7	---		
62	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	2.084	2.041	---		
63	Cv (kJ/kgmole-C)	438.5	522.6	---		
64	Mass Cv (kJ/kg-C)	1.873	1.856	---		
65	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	---		
66	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	---		
67	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	---		
68	Reid VP at 37.8 C (kPa)	2.128	2.164	2.092		
69	True VP at 37.8 C (kPa)	2.165	2.246	2.097		
70	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	1.159	1.159	0.0000		

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name:	G:\TESES HYSYS\3\15 H2O.HSC
2			Unit Set:	SI
3			Date/Time:	Mon Nov 09 19:00:03 2009
4				
5	Material Stream: 1		FLUXO N° 15	Fluid Package: Basis-1
6				Property Package: NRTL - Ideal
7			CONDITIONS	
8				
9				
10				
11				
12	Vapour / Phase Fraction	Overall	Aqueous Phase	
13	Temperature: (C)	0.0000	1.0000	
14	Pressure: (kPa)	25.00 *	25.00	
15	Molar Flow (kgmole/h)	100.0 *	100.0	
16	Mass Flow (kg/h)	0.6106	0.6106	
17	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	11.00 *	11.00	
18	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	1.102e-002	1.102e-002	
19	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	-2.849e+005	-2.849e+005	
20	Heat Flow (kJ/h)	6.559	6.559	
21	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	-1.740e+005	-1.740e+005	
22		1.084e-002 *	1.084e-002	
23	PROPERTIES			
24				
25	Molecular Weight	Overall	Aqueous Phase	
26	Molar Density (kgmole/m3)	18.02	18.02	
27	Mass Density (kg/m3)	55.92	55.92	
28	Act. Volume Flow (m3/h)	1007	1007	
29	Mass Enthalpy (kJ/kg)	1.092e-002	1.092e-002	
30	Mass Entropy (kJ/kg-C)	-1.581e+004	-1.581e+004	
31	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	0.3641	0.3641	
32	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	75.70	75.70	
33	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	4.202	4.202	
34	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	0.0000	0.0000	
35	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	---	
36	Phase Fraction [Mass Basis]	---	1.000	
37	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	
38	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	
39	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---	
40	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	55.40	55.40	
41	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	75.70	75.70	
42	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	14.44	14.44	
43	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	998.0	998.0	
44	Act. Liq. Flow (m3/s)	3.033e-006	3.033e-006	
45	Z Factor	7.214e-004	7.214e-004	
46	Watson K	---	---	
47	User Property	---	---	
48	Cp/(Cp - R)	1.123	1.123	
49	Cp/Cv	1.152	1.152	
50	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	4.067e+004	4.067e+004	
51	Kinematic Viscosity (cSt)	0.8840	0.8840	
52	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	1015	1015	
53	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	1.084e-002	1.084e-002	
54	Liquid Fraction	1.000	1.000	
55	Molar Volume (m3/kgmole)	1.788e-002	1.788e-002	
56	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	2257	---	
57	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000	
58	Surface Tension (dyne/cm)	72.10	72.10	
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.6110	0.6110	
60	Viscosity (cP)	0.8904	0.8904	
61	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	67.39	67.39	
62	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	3.741	3.741	
63	Cv (kJ/kgmole-C)	65.74	65.74	
64	Mass Cv (kJ/kg-C)	3.649	3.649	
65	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	
66	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	
67	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	
68	Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	---	
69	True VP at 37.8 C (kPa)	6.553	6.553	
70	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	1.084e-002	1.084e-002	
71	Hyprotech Ltd		HYSYS v3.2 (Build 5029)	

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name:	G:\TESES HYSYS\316 BIO.HSC
2			Unit Set:	SI
3			Date/Time:	Mon Nov 09 19:00:37 2009
4				
5	Material Stream: 1		FLUXO N° 16	Fluid Package: BIO 11
6				Property Package: NRTL - Ideal
7	CONDITIONS			
8		Overall	Liquid Phase	
9	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000	
10	Temperature: (C)	60.00 *	60.00	
11	Pressure: (kPa)	110.0 *	110.0	
12	Molar Flow (kgmole/h)	3.601	3.601	
13	Mass Flow (kg/h)	1060 *	1060	
14	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	1.207	1.207	
15	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-7.035e+005	-7.035e+005	
16	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	324.7	324.7	
17	Heat Flow (kJ/h)	-2.533e+006	-2.533e+006	
18	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	1.195 *	1.195	
19	PROPERTIES			
20		Overall	Liquid Phase	
21	Molecular Weight	294.4	294.4	
22	Molar Density (kgmole/m3)	2.900	2.900	
23	Mass Density (kg/m3)	854.0	854.0	
24	Act. Volume Flow (m3/h)	1.241	1.241	
25	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-2389	-2389	
26	Mass Entropy (kJ/kg-C)	1.103	1.103	
27	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	595.0	595.0	
28	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.021	2.021	
29	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---	
30	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---	
31	Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000	
32	Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000	
33	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	
34	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	
35	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---	
36	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	2.984	2.984	
37	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	595.0	595.0	
38	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	85.14	85.14	
39	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	878.6	878.6	
40	Act. Liq. Flow (m3/s)	3.449e-004	3.449e-004	
41	Z Factor	1.369e-002	1.369e-002	
42	Watson K	11.70	11.70	
43	User Property	---	---	
44	Cp/(Cp - R)	1.014	1.014	
45	Cp/Cv	1.099	1.099	
46	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	2.311e+005	2.311e+005	
47	Kinematic Viscosity (cSt)	4.464	4.464	
48	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	887.2	887.2	
49	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	1.195	1.195	
50	Liquid Fraction	1.000	1.000	
51	Molar Volume (m3/kgmole)	0.3448	0.3448	
52	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	784.9	---	
53	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000	
54	Surface Tension (dyne/cm)	326.9	326.9	
55	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1001	0.1001	
56	Viscosity (cP)	3.812	3.812	
57	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	586.7	586.7	
58	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	1.993	1.993	
59	Cv (kJ/kgmole-C)	541.2	541.2	
60	Mass Cv (kJ/kg-C)	1.838	1.838	
61	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	
62	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	
63	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	
64	Reid VP at 37.8 C (kPa)	2.966	2.966	
65	True VP at 37.8 C (kPa)	4.541	4.541	
66	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	1.195	1.195	



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: G:\TESES HYSYS\3\17 MEOH H2O.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Mon Nov 09 19:01:16 2009

Material Stream: 1

FLUXO N° 17

Fluid Package: MET H2O 12

Property Package: NRTL - Ideal

CONDITIONS

	Overall	Vapour Phase
Vapour / Phase Fraction	1.0000	1.0000
Temperature: (C)	193.7 *	193.7
Pressure: (kPa)	10.00 *	10.00
Molar Flow (kgmole/h)	0.1546	0.1546
Mass Flow (kg/h)	7.820 *	7.820
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	9.155e-003	9.155e-003
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.349e+005	-2.349e+005
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	263.4	263.4
Heat Flow (kJ/h)	-3.632e+004	-3.632e+004
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	8.685e-003 *	8.685e-003

PROPERTIES

	Overall	Vapour Phase
Molecular Weight	50.59	50.59
Molar Density (kgmole/m3)	2.576e-003	2.576e-003
Mass Density (kg/m3)	0.1303	0.1303
Act. Volume Flow (m3/h)	60.00	60.00
Mass Enthalpy (kJ/kg)	-4645	-4645
Mass Entropy (kJ/kg-C)	5.206	5.206
Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	99.72	99.72
Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	1.971	1.971
Lower Heating Value (kJ/kgmole)	1.347e+006	1.347e+006
Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	2.662e+004	2.662e+004
Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000
Phase Fraction [Mass Basis]	4.941e-324	1.000
Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---
Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000
Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	60.00
Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	16.88	16.88
Specific Heat (kJ/kgmole-C)	99.72	99.72
Std. Gas Flow (STD_m3/h)	3.655	3.655
Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	854.1	854.1
Act. Liq. Flow (m3/s)	---	---
Z Factor	1.000	1.000
Watson K	10.86	10.86
User Property	---	---
Cp/(Cp - R)	1.091	1.091
Cp/Cv	1.091	1.091
Heat of Vap. (kJ/kgmole)	6.103e+004	6.103e+004
Kinematic Viscosity (cSt)	89.95	89.95
Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	900.4	900.4
Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	8.685e-003	8.685e-003
Liquid Fraction	0.0000	0.0000
Molar Volume (m3/kgmole)	388.2	388.2
Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	1206	---
Phase Fraction [Molar Basis]	1.0000	1.0000
Surface Tension (dyne/cm)	---	---
Thermal Conductivity (W/m-K)	2.560e-002	2.560e-002
Viscosity (cP)	1.172e-002	1.172e-002
Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	91.41	91.41
Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	1.807	1.807
Cv (kJ/kgmole-C)	91.41	91.41
Mass Cv (kJ/kg-C)	1.807	1.807
Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---
Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---
Cp/Cv (Ent. Method)	---	---
Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	---
True VP at 37.8 C (kPa)	24.87	24.87
Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	8.685e-003	8.685e-003



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: G:\TESES HYSYS\18 OIL.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Mon Nov 09 19:02:05 2009

Material Stream: 1

FLUXO N° 18

Fluid Package: OIL 13

Property Package: NRTL - Ideal

CONDITIONS

	Overall	Vapour Phase
Vapour / Phase Fraction	1.0000	1.0000
Temperature: (C)	414.7 *	414.7
Pressure: (kPa)	20.00 *	20.00
Molar Flow (kgmole/h)	6.238e-002	6.238e-002
Mass Flow (kg/h)	52.50 *	52.50
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	5.732e-002	5.732e-002
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-9.400e+005	-9.400e+005
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	1352	1352
Heat Flow (kJ/h)	-5.864e+004	-5.864e+004
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	5.679e-002 *	5.679e-002

PROPERTIES

	Overall	Vapour Phase
Molecular Weight	841.7	841.7
Molar Density (kgmole/m3)	3.497e-003	3.497e-003
Mass Density (kg/m3)	2.943	2.943
Act. Volume Flow (m3/h)	17.84	17.84
Mass Enthalpy (kJ/kg)	-1117	-1117
Mass Entropy (kJ/kg-C)	1.606	1.606
Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	2102	2102
Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.497	2.497
Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---
Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---
Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000
Phase Fraction [Mass Basis]	4.941e-324	1.000
Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---
Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000
Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	17.84
Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	1.088	1.088
Specific Heat (kJ/kgmole-C)	2102	2102
Std. Gas Flow (STD_m3/h)	1.475	1.475
Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	916.0	916.0
Act. Liq. Flow (m3/s)	---	---
Z Factor	1.000	1.000
Watson K	10.33	10.33
User Property	---	---
Cp/(Cp - R)	1.004	1.004
Cp/Cv	1.004	1.004
Heat of Vap. (kJ/kgmole)	6.696e+004	6.696e+004
Kinematic Viscosity (cSt)	11.36	11.36
Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	924.4	924.4
Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	5.679e-002	5.679e-002
Liquid Fraction	0.0000	0.0000
Molar Volume (m3/kgmole)	286.0	286.0
Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	79.56	---
Phase Fraction [Molar Basis]	1.0000	1.0000
Surface Tension (dyne/cm)	---	---
Thermal Conductivity (W/m-K)	9.836e-002	9.836e-002
Viscosity (cP)	3.345e-002	3.345e-002
Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	2094	2094
Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	2.488	2.488
Cv (kJ/kgmole-C)	2094	2094
Mass Cv (kJ/kg-C)	2.488	2.488
Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---
Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---
Cp/Cv (Ent. Method)	---	---
Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	---
True VP at 37.8 C (kPa)	0.5259	0.5259
Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)[m3/h]	5.679e-002	5.679e-002

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name: G:\TESES HYSYS\3\19 BIO.HSC		
2			Unit Set: SI		
3			Date/Time: Mon Nov 09 19:02:46 2009		
4					
5					
6	Material Stream: 1		FLUXO N° 19		Fluid Package: BIO 14
7					Property Package: NRTL - Ideal
8	CONDITIONS				
9		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase	
10					
11	Vapour / Phase Fraction	0.0511	0.0511	0.9489	
12	Temperature: (C)	193.7 *	193.7	193.7	
13	Pressure: (kPa)	10.00 *	10.00	10.00	
14	Molar Flow (kgmole/h)	3.529	0.1804	3.348	
15	Mass Flow (kg/h)	999.9 *	7.578	992.3	
16	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	1.140	8.231e-003	1.132	
17	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-5.989e+005	-2.609e+005	-6.172e+005	
18	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	605.0	221.8	625.6	
19	Heat Flow (kJ/h)	-2.113e+006	-4.707e+004	-2.066e+006	
20	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	1.140 *	7.622e-003	1.131	
21					
22	PROPERTIES				
23		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase	
24					
25	Molecular Weight	283.4	42.01	296.4	
26	Molar Density (kgmole/m3)	4.945e-002	2.576e-003	2.506	
27	Mass Density (kg/m3)	14.01	0.1082	742.6	
28	Act. Volume Flow (m3/h)	71.36	70.02	1.336	
29	Mass Enthalpy (kJ/kg)	-2114	-6212	-2082	
30	Mass Entropy (kJ/kg-C)	2.135	5.280	2.111	
31	Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	714.4	86.11	748.2	
32	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.521	2.050	2.525	
33	Lower Heating Value (kJ/kgmole)	1.058e+007	9.562e+005	1.109e+007	
34	Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	3.732e+004	2.276e+004	3.744e+004	
35	Phase Fraction [Vol. Basis]	7.221e-003	7.221e-003	0.9928	
36	Phase Fraction [Mass Basis]	7.579e-003	7.579e-003	0.9924	
37	Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	---	
38	Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	0.0000	
39	Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	70.02	---	
40	Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	3.096	21.92	2.959	
41	Specific Heat (kJ/kgmole-C)	714.4	86.11	748.2	
42	Std. Gas Flow (STD_m3/h)	83.43	4.266	79.17	
43	Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	877.2	920.7	876.9	
44	Act. Liq. Flow (m3/s)	3.712e-004	---	3.712e-004	
45	Z Factor	---	1.000	1.028e-003	
46	Watson K	11.79	11.79	11.79	
47	User Property	---	---	---	
48	Cp/(Cp - R)	1.012	1.107	1.011	
49	Cp/Cv	1.001	1.107	1.110	
50	Heat of Vap. (kJ/kgmole)	2.097e+005	2.097e+005	2.097e+005	
51	Kinematic Viscosity (cSt)	---	138.0	0.7011	
52	Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	877.1	994.2	877.4	
53	Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	1.140	7.622e-003	1.131	
54	Liquid Fraction	0.9489	0.0000	1.000	
55	Molar Volume (m3/kgmole)	20.22	388.2	0.3991	
56	Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	739.9	---	---	
57	Phase Fraction [Molar Basis]	0.0511	0.0511	0.9489	
58	Surface Tension (dyne/cm)	219.3	---	219.3	
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	---	2.912e-002	7.823e-002	
60	Viscosity (cP)	---	1.493e-002	0.5206	
61	Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	706.1	77.80	739.9	
62	Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	2.492	1.852	2.497	
63	Cv (kJ/kgmole-C)	713.9	77.80	674.0	
64	Mass Cv (kJ/kg-C)	2.520	1.852	2.274	
65	Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	---	
66	Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	---	
67	Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	---	
68	Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	---	---	
69	True VP at 37.8 C (kPa)	4.468	6.555	9.234e-002	
70	Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	1.139	7.622e-003	1.131	



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: G:\TESES HYSYS\3\20 GLY.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Mon Nov 09 19:03:16 2009

Material Stream: 1

FLUXO N° 20

Fluid Package: GLY 15

Property Package: NRTL - Ideal

CONDITIONS

	Overall	Liquid Phase
Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000
Temperature: (C)	60.00 *	60.00
Pressure: (kPa)	110.0 *	110.0
Molar Flow (kgmole/h)	2.081	2.081
Mass Flow (kg/h)	128.0 *	128.0
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	0.1021	0.1021
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-4.944e+005	-4.944e+005
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	-100.6	-100.6
Heat Flow (kJ/h)	-1.029e+006	-1.029e+006
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	0.1168 *	0.1168

PROPERTIES

	Overall	Liquid Phase
Molecular Weight	61.50	61.50
Molar Density (kgmole/m3)	17.07	17.07
Mass Density (kg/m3)	1050	1050
Act. Volume Flow (m3/h)	0.1219	0.1219
Mass Enthalpy (kJ/kg)	-8039	-8039
Mass Entropy (kJ/kg-C)	-1.636	-1.636
Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	176.3	176.3
Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.866	2.866
Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---
Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---
Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000
Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000
Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---
Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000
Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---
Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	20.39	20.39
Specific Heat (kJ/kgmole-C)	176.3	176.3
Std. Gas Flow (STD_m3/h)	49.21	49.21
Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	1254	1254
Act. Liq. Flow (m3/s)	3.386e-005	3.386e-005
Z Factor	2.326e-003	2.326e-003
Watson K	8.294	8.294
User Property	---	---
Cp/(Cp - R)	1.050	1.050
Cp/Cv	1.050	1.050
Heat of Vap. (kJ/kgmole)	2.324e+005	2.324e+005
Kinematic Viscosity (cSt)	44.88	44.88
Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	1096	1096
Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	0.1168	0.1168
Liquid Fraction	1.000	1.000
Molar Volume (m3/kgmole)	5.857e-002	5.857e-002
Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	3779	---
Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000
Surface Tension (dyne/cm)	1525	1525
Thermal Conductivity (W/m-K)	0.3191	0.3191
Viscosity (cP)	47.13	47.13
Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	167.9	167.9
Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	2.731	2.731
Cv (kJ/kgmole-C)	167.9	167.9
Mass Cv (kJ/kg-C)	2.731	2.731
Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---
Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---
Cp/Cv (Ent. Method)	---	---
Reid VP at 37.8 C (kPa)	1.714	1.714
True VP at 37.8 C (kPa)	2.402	2.402
Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	0.1168	0.1168



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: G:\TESES HYSYS\321 H3PO4.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Mon Nov 09 19:03:50 2009

Material Stream: 1

FLUXO N° 21

Fluid Package: H3PO4 16

Property Package: NRTL - Ideal

CONDITIONS

	Overall	Liquid Phase
Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000
Temperature: (C)	25.00 *	25.00
Pressure: (kPa)	100.0 *	100.0
Molar Flow (kgmole/h)	1.496e-003	1.496e-003
Mass Flow (kg/h)	0.1466 *	0.1466
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	8.700e-005	8.700e-005
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.280e+005	-2.280e+005
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	-576.8	-576.8
Heat Flow (kJ/h)	-341.0	-341.0
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	8.698e-005 *	8.698e-005

PROPERTIES

	Overall	Liquid Phase
Molecular Weight	98.00	98.00
Molar Density (kgmole/m3)	17.10	17.10
Mass Density (kg/m3)	1676	1676
Act. Volume Flow (m3/h)	8.747e-005	8.747e-005
Mass Enthalpy (kJ/kg)	-2326	-2326
Mass Entropy (kJ/kg-C)	-5.886	-5.886
Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	58.65	58.65
Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	0.5984	0.5984
Lower Heating Value (kJ/kgmole)	---	---
Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	---	---
Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000
Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000
Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---
Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000
Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---
Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	17.19	17.19
Specific Heat (kJ/kgmole-C)	58.65	58.65
Std. Gas Flow (STD_m3/h)	3.537e-002	3.537e-002
Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	1685	1685
Act. Liq. Flow (m3/s)	2.430e-008	2.430e-008
Z Factor	2.359e-003	2.359e-003
Watson K	5.443	5.443
User Property	---	---
Cp/(Cp - R)	1.165	1.165
Cp/Cv	1.188	1.188
Heat of Vap. (kJ/kgmole)	4.434e+004	4.434e+004
Kinematic Viscosity (cSt)	0.2560	0.2560
Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	1685	1685
Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	8.698e-005	8.698e-005
Liquid Fraction	1.000	1.000
Molar Volume (m3/kgmole)	5.847e-002	5.847e-002
Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	452.5	---
Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000
Surface Tension (dyne/cm)	463.2	463.2
Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1296	0.1296
Viscosity (cP)	0.4291	0.4291
Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	50.33	50.33
Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	0.5136	0.5136
Cv (kJ/kgmole-C)	49.38	49.38
Mass Cv (kJ/kg-C)	0.5039	0.5039
Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---
Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---
Cp/Cv (Ent. Method)	---	---
Reid VP at 37.8 C (kPa)	1.106e+004	1.106e+004
True VP at 37.8 C (kPa)	3.237	3.237
Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	8.698e-005	8.698e-005



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: G:\TESES HYSYS\IV3\22 GLY.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Mon Nov 09 19:04:27 2009

Material Stream: 1

FLUXO Nº 22

Fluid Package: GLY 17

Property Package: NRTL - Ideal

CONDITIONS

	Overall	Liquid Phase
Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000
Temperature: (C)	50.00 *	50.00
Pressure: (kPa)	110.0 *	110.0
Molar Flow (kgmole/h)	2.044	2.044
Mass Flow (kg/h)	122.3 *	122.3
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	0.1019	0.1019
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-4.948e+005	-4.948e+005
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	12.38	12.38
Heat Flow (kJ/h)	-1.012e+006	-1.012e+006
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	0.1253 *	0.1253

PROPERTIES

	Overall	Liquid Phase
Molecular Weight	59.83	59.83
Molar Density (kgmole/m3)	15.71	15.71
Mass Density (kg/m3)	939.9	939.9
Act. Volume Flow (m3/h)	0.1301	0.1301
Mass Enthalpy (kJ/kg)	-8270	-8270
Mass Entropy (kJ/kg-C)	0.2069	0.2069
Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	169.8	169.8
Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.838	2.838
Lower Heating Value (kJ/kgmole)	8.574e+005	8.574e+005
Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	1.433e+004	1.433e+004
Phase Fraction [Vol. Basis]	---	1.000
Phase Fraction [Mass Basis]	2.122e-314	1.000
Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---
Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000
Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	---
Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	20.06	20.06
Specific Heat (kJ/kgmole-C)	169.8	169.8
Std. Gas Flow (STD_m3/h)	48.33	48.33
Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	1200	1200
Act. Liq. Flow (m3/s)	3.615e-005	3.615e-005
Z Factor	2.606e-003	2.606e-003
Watson K	8.034	8.034
User Property	---	---
Cp/(Cp - R)	1.051	1.051
Cp/Cv	2.397	2.397
Heat of Vap. (kJ/kgmole)	7.752e+004	7.752e+004
Kinematic Viscosity (cSt)	26.47	26.47
Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	976.1	976.1
Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	0.1253	0.1253
Liquid Fraction	1.000	1.000
Molar Volume (m3/kgmole)	6.366e-002	6.366e-002
Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	1296	---
Phase Fraction [Molar Basis]	0.0000	1.0000
Surface Tension (dyne/cm)	403.5	403.5
Thermal Conductivity (W/m-K)	0.3408	0.3408
Viscosity (cP)	24.88	24.88
Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	161.5	161.5
Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	2.699	2.699
Cv (kJ/kgmole-C)	70.84	70.84
Mass Cv (kJ/kg-C)	1.184	1.184
Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---
Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---
Cp/Cv (Ent. Method)	---	---
Reid VP at 37.8 C (kPa)	2.121	2.121
True VP at 37.8 C (kPa)	4.006	4.006
Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	0.1253	0.1253



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: G:\TESES HYSYS\3\23 MEOH H2O.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Mon Nov 09 19:05:01 2009

Material Stream: 1

FLUXO N° 23

Fluid Package: Basis-1

Property Package: NRTL - Ideal

CONDITIONS

	Overall	Vapour Phase	Aqueous Phase
Vapour / Phase Fraction	0.0028	0.0028	0.9972
Temperature: (C)	56.20 *	56.20	56.20
Pressure: (kPa)	40.00 *	40.00	40.00
Molar Flow (kgmole/h)	0.4211	1.189e-003	0.4199
Mass Flow (kg/h)	9.020 *	3.250e-002	8.988
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	9.872e-003	3.901e-005	9.833e-003
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-2.711e+005	-2.133e+005	-2.712e+005
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	30.79	178.3	30.38
Heat Flow (kJ/h)	-1.142e+005	-253.5	-1.139e+005
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	9.736e-003 *	3.884e-005	9.697e-003

PROPERTIES

	Overall	Vapour Phase	Aqueous Phase
Molecular Weight	21.42	27.34	21.40
Molar Density (kgmole/m3)	4.605	1.461e-002	41.68
Mass Density (kg/m3)	98.64	0.3994	892.1
Act. Volume Flow (m3/h)	9.144e-002	8.137e-002	1.007e-002
Mass Enthalpy (kJ/kg)	-1.266e+004	-7800	-1.267e+004
Mass Entropy (kJ/kg-C)	1.438	6.521	1.419
Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	86.21	42.13	86.34
Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	4.025	1.541	4.034
Lower Heating Value (kJ/kgmole)	1.548e+005	4.242e+005	1.541e+005
Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	7229	1.552e+004	7199
Phase Fraction [Vol. Basis]	3.952e-003	3.952e-003	0.9960
Phase Fraction [Mass Basis]	3.603e-003	3.603e-003	0.9964
Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	---
Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	0.0000
Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	8.137e-002	---
Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	42.66	30.47	42.71
Specific Heat (kJ/kgmole-C)	86.21	42.13	86.34
Std. Gas Flow (STD_m3/h)	9.957	2.810e-002	9.929
Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	913.7	833.0	914.0
Act. Liq. Flow (m3/s)	2.798e-006	---	2.798e-006
Z Factor	---	1.000	3.504e-004
Watson K	10.63	10.63	10.63
User Property	---	---	---
Cp/(Cp - R)	1.107	1.246	1.107
Cp/Cv	1.000	1.246	1.184
Heat of Vap. (kJ/kgmole)	4.154e+004	4.154e+004	4.154e+004
Kinematic Viscosity (cSt)	---	17.41	0.5370
Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	926.5	836.7	926.8
Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	9.736e-003	3.884e-005	9.697e-003
Liquid Fraction	0.9972	0.0000	1.000
Molar Volume (m3/kgmole)	0.2171	68.46	2.399e-002
Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	1939	---	---
Phase Fraction [Molar Basis]	0.0028	0.0028	0.9972
Surface Tension (dyne/cm)	56.50	---	56.50
Thermal Conductivity (W/m-K)	---	1.674e-002	0.4928
Viscosity (cP)	---	6.951e-003	0.4791
Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	77.90	33.82	78.02
Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	3.637	1.237	3.646
Cv (kJ/kgmole-C)	86.19	33.81	72.92
Mass Cv (kJ/kg-C)	4.024	1.237	3.407
Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	---
Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	---
Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	---
Reid VP at 37.8 C (kPa)	1.583e+004	1.583e+004	1.583e+004
True VP at 37.8 C (kPa)	17.30	25.83	17.26
Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	9.736e-003	3.884e-005	9.697e-003



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: G:\TESES HYSYS\3\24 GLY.HSC

Unit Set: SI

Date/Time: Mon Nov 09 19:06:02 2009

Material Stream: 1

FLUXO N° 24

Fluid Package: GLY 19

Property Package: NRTL - Ideal

CONDITIONS

	Overall	Vapour Phase	Liquid Phase
Vapour / Phase Fraction	0.1002	0.1002	0.8998
Temperature: (C)	112.0 *	112.0	112.0
Pressure: (kPa)	50.00 *	50.00	50.00
Molar Flow (kgmole/h)	1.989	0.1992	1.790
Mass Flow (kg/h)	113.3 *	3.597	109.7
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	9.341e-002	3.602e-003	8.980e-002
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-4.730e+005	-2.382e+005	-4.992e+005
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	66.99	139.8	58.89
Heat Flow (kJ/h)	-9.408e+005	-4.744e+004	-8.934e+005
Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	0.1173 *	3.546e-003	0.1111

PROPERTIES

	Overall	Vapour Phase	Liquid Phase
Molecular Weight	56.96	18.06	61.29
Molar Density (kgmole/m3)	0.1544	1.561e-002	14.43
Mass Density (kg/m3)	8.795	0.2819	884.7
Act. Volume Flow (m3/h)	12.88	12.76	0.1240
Mass Enthalpy (kJ/kg)	-8304	-1.319e+004	-8144
Mass Entropy (kJ/kg-C)	1.176	7.744	0.9608
Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	165.2	35.17	179.7
Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	2.901	1.948	2.932
Lower Heating Value (kJ/kgmole)	7.765e+005	801.4	8.628e+005
Mass Lower Heating Value (kJ/kg)	1.363e+004	44.39	1.408e+004
Phase Fraction [Vol. Basis]	3.856e-002	3.856e-002	0.9614
Phase Fraction [Mass Basis]	3.175e-002	3.175e-002	0.9683
Partial Pressure of CO2 (kPa)	0.0000	---	---
Cost Based on Flow (Cost/s)	0.0000	0.0000	0.0000
Act. Gas Flow (ACT_m3/h)	---	12.76	---
Avg. Liq. Density (kgmole/m3)	21.29	55.31	19.93
Specific Heat (kJ/kgmole-C)	165.2	35.17	179.7
Std. Gas Flow (STD_m3/h)	47.03	4.710	42.32
Std. Ideal Liq. Mass Density (kg/m3)	1213	998.6	1221
Act. Liq. Flow (m3/s)	3.444e-005	---	3.444e-005
Z Factor	---	1.000	1.082e-003
Watson K	7.946	7.946	7.946
User Property	---	---	---
Cp/(Cp - R)	1.053	1.310	1.049
Cp/Cv	1.005	1.310	1.049
Heat of Vap. (kJ/kgmole)	7.601e+004	7.601e+004	7.601e+004
Kinematic Viscosity (cSt)	---	44.69	8.634
Liq. Mass Density (Std. Cond)(kg/m3)	966.1	1014	987.6
Liq. Vol. Flow (Std. Cond) (m3/h)	0.1173	3.546e-003	0.1111
Liquid Fraction	0.8998	0.0000	1.000
Molar Volume (m3/kgmole)	6.477	64.05	6.928e-002
Mass Heat of Vap. (kJ/kg)	1334	---	---
Phase Fraction [Molar Basis]	0.1002	0.1002	0.8998
Surface Tension (dyne/cm)	355.8	---	355.8
Thermal Conductivity (W/m-K)	---	2.542e-002	0.3519
Viscosity (cP)	---	1.260e-002	7.638
Cv (Semi-Ideal) (kJ/kgmole-C)	156.9	26.86	171.4
Mass Cv (Semi-Ideal) (kJ/kg-C)	2.755	1.487	2.796
Cv (kJ/kgmole-C)	164.4	26.86	171.4
Mass Cv (kJ/kg-C)	2.886	1.487	2.796
Cv (Ent. Method) (kJ/kgmole-C)	---	---	---
Mass Cv (Ent. Method) (kJ/kg-C)	---	---	---
Cp/Cv (Ent. Method)	---	---	---
Reid VP at 37.8 C (kPa)	---	---	---
True VP at 37.8 C (kPa)	2.487	6.550	2.008
Liq. Vol. Flow - Sum(Std. Cond)(m3/h)	0.1146	3.546e-003	0.1111