

JUAN CARLOS GALARZA GALARZA

**INCORPORAÇÃO DOS PROCESSOS DE QUEIMA DE GLICERINA E DA
REFORMA A VAPOR DO GLICEROL NA CADEIA PRODUTIVA DO BIODIESEL**

Guaratinguetá

2017

JUAN CARLOS GALARZA GALARZA

**INCORPORAÇÃO DOS PROCESSOS DE QUEIMA DE GLICERINA E DA
REFORMA A VAPOR DO GLICEROL NA CADEIA PRODUTIVA DO BIODIESEL**

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

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Guaratinguetá

2017

G146i Galarza, Juan Carlos Galarza

Incorporação dos processos de queima de glicerina e da reforma a vapor do glicerol na cadeia produtiva do biodiesel / Juan Carlos Galarza Galarza – Guaratinguetá, 2017.

127 f : il.

Bibliografia: f. 119-127

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

1. Biodiesel. 2. Glicerina. 3. Análise energética. I. Título

CDU 620.91(043)

JUAN CARLOS GALARZA GALARZA

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. JÚLIO SANTANA ANTUNES
UNESP/FEG


Prof. Dr. CHRISTIAN JEREMI RODRIGUEZ
UNIFEI

Fevereiro / 2017

DADOS CURRICULARES

JUAN CARLOS GALARZA GALARZA

NASCIMENTO 16.09.1988 - CHORDELEG / EQUADOR

FILIAÇÃO Manuel Eugenio Galarza Rodas
Lilia Angelita Galarza Espinoza

2006/2013 Curso de Graduação em Engenharia Eletrônica,
Universidad Politécnica Salesiana,
Cuenca-Ecuador

2008/2015 Curso de Graduação em Engenharia Mecânica,
Universidad Politécnica Salesiana,
Cuenca-Ecuador

A minha filha Sara Victoria e minha esposa Lorena que são o combustível que alimenta minha alma e apoio para continuar.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, *Prof. Dr. José Luz Silveira* que confiou no meu trabalho e me brindou com apoio humano e técnico para a execução desta dissertação.

Aos meus pais, *Manuel e Lilia* que me incentivaram a sempre continuar, proporcionando amor, carinho e compreensão incondicional.

A minha esposa, *Lorena* que sempre está ao meu lado e me proporciona apoio, amor e confiança para levar adiante meus estudos.

Aos meus irmãos, *Rocio, Manolo e María* que me apoiam em todos os momentos.

Aos meus colegas e amigos do grupo G.O.S.E. – Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos e do IPBEN UNESP: *Omar, Rodrigo, Fernando, Jorge Mario, José Ramon, Nestor, Regina, Beatriz*, pela amizade e por me acolherem neste maravilhoso país.

Este trabalho contou com apoio financeiro da CAPES (BR) - Bolsa de nível mestrado

“Não herdamos a terra de nossos ancestrais, a
emprestamos de nossos filhos!”

Ditado nativo norte-americano

GALARZA, J. C. Incorporação dos Processos de Queima de Glicerina e da Reforma a Vapor do Glicerol na Cadeia Produtiva do Biodiesel. 2017. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados análises energética e econômica de duas configurações de plantas para a produção de biodiesel e biohidrogênio, integrando queima de parte do glicerol produzido no processo. O biodiesel estudado é produzido pela transesterificação de óleo de soja e o hidrogênio é produzido pela reforma a vapor do glicerol. O glicerol queimado é utilizado para produzir vapor de água necessário para o processo de reforma do glicerol.

Na primeira configuração, o vapor para o processo de reforma é produzido num gerador de vapor convencional (caldeira convencional) que queima uma mistura de glicerol e gás natural. Na segunda configuração, considera-se uso de sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação com queima suplementar de glicerol e gás natural com produção de vapor para o processo de reforma.

A análise energética baseia-se numa planta que opera 7920 h/ano e produz 17820 m³/ano de biodiesel. Na configuração utilizando gerador de vapor convencional é possível produzir 222,47 ton/ano (312,53 Nm³/h) de hidrogênio; o sistema com cogeração produz 227,07 ton/ano (318,98 Nm³/h) de hidrogênio e além disso permite produzir 27,40 kW de eletricidade.

A análise econômica é feita para as duas configurações consideradas visando alocar os custos de produção do biodiesel, hidrogênio e eletricidade. Além destes são determinados os custos de produção dos produtos intermediários, tais como glicerol e vapor de processo. Da análise de engenharia econômica, obtém-se a receita anual esperada pela venda de biodiesel, hidrogênio e eletricidade em função das taxas anuais de juros e dos períodos de amortização de capital e de outros parâmetros econômicos.

Conclui-se que a incorporação das novas configurações propostas, incluindo a produção conjunta de hidrogênio na cadeia produtiva do biodiesel são viáveis tecnicamente e economicamente.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel. Hidrogênio. Glicerol. Análise energética. Análise econômica.

GALARZA, J. C. Incorporation of Glycerin Burning Processes and Glycerol Steam Reforming in Biodiesel Production Chain. 2017. 127 p. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculty of Engineering at Guaratinguetá, São Paulo State University, Guaratinguetá, 2017.

ABSTRACT

In this work is presented an energy and economic analysis of two plant configurations for biodiesel and biohydrogen production. It is included a burning of a part of the glycerol produced in the process. The biodiesel studied is produced by the transesterification of soybean oil and the hydrogen is produced by glycerol steam reforming. Burned glycerol is used to produce water steam required for the glycerol reforming process.

In the first configuration, the steam for the reforming process is produced in a conventional steam generator (conventional boiler), which burns a mixture of glycerol and natural gas. In the second configuration, it is considered the use of a gas microturbine cogeneration system and a recovery boiler with the supplementary burning of glycerol and natural gas with steam production for the reforming process.

The energy analysis is done on a plant that operates 7920 h/year and produces 17820 m³/year of biodiesel. In the configuration using a conventional steam generator it is possible to produce 222.47 ton/year (312.53 Nm³/h) of hydrogen. The cogeneration system produces 227,07 ton/year (318.98 Nm³/h) of hydrogen and finally allows producing 27,40 kW of electricity.

The economic analysis is carried out for the two configurations in order to allocate the production costs of biodiesel, hydrogen and electricity. In addition, the costs of intermediates products, such as glycerol and process steam are determined.

From the economic analysis, it is obtained the annual revenue expected from the sale of biodiesel, hydrogen, and electricity as a function of annual interest rates and capital amortization periods and other economic parameters.

It is concluded that the incorporation of the new proposed configurations, including the joint of hydrogen production into the biodiesel production chain, are technically and economically viable.

KEYWORDS: Biodiesel. Hydrogen. Glycerol. Energy analysis. Economic analysis.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Reação de transesterificação de triacilglicerídeos para a produção de biodiesel | 30 |
| Figura 2 - Distribuição do mercado de combustíveis no Brasil em 2015..... | 31 |
| Figura 3 - Produção de biodiesel no Brasil e média dos preços dos leilões ANP | 32 |
| Figura 4 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada..... | 32 |
| Figura 5 - Cadeia de produção do biodiesel | 35 |
| Figura 6 - Fluxograma de um processo de produção de biodiesel por transesterificação em escala industrial | 36 |
| Figura 7 - Reação geral da transesterificação de triacilglicerídeos | 37 |
| Figura 8 - Reações intermédias no processo transesterificação de triacilglicerídeos..... | 38 |
| Figura 9 - Uso do glicerol no mundo..... | 40 |
| Figura 10 – Glicerol bruto gerado na produção de biodiesel (B100) por regiões do Brasil 2006-2014..... | 41 |
| Figura 11 - Estimativa de preços e produção global de glicerol bruto e glicerina | 41 |
| Figura 12 - Usina de produção de biodiesel incorporando produção de hidrogênio e sistema convencional de geração de vapor..... | 49 |
| Figura 13 - Usina de produção de biodiesel incorporando produção de hidrogênio e sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação..... | 50 |
| Figura 14- Histograma das capacidades das usinas de biodiesel instaladas e autorizadas pela ANP(2016a) para a produção de biodiesel no Brasil | 52 |
| Figura 15- Esquema do sistema de geração de vapor convencional | 62 |
| Figura 16 - Volume de controle da caldeira | 67 |
| Figura 17 - Volume de controle do misturador de gás natural e glicerol | 68 |
| Figura 18- Esquema do sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação..... | 76 |
| Figura 19 - Volume de controle da caldeira de recuperação | 77 |
| Figura 20 - Curvas da vazão dos gases de escape em função da temperatura de entrada dos gases de escape na caldeira de recuperação e 3 microturbinas escolhidas..... | 78 |
| Figura 21 - Volume de controle da microturbina a gás | 80 |
| Figura 22 - Volume de controle do queimador suplementar | 86 |
| Figura 23 - Volume de controle do misturador de gás natural e glicerol | 87 |

| | |
|--|-----|
| Figura 24 - Cp dos gases na saída do queimador suplementar com as 3 microturbinas estudadas..... | 89 |
| Figura 25 – Temperatura de escape na caldeira de recuperação | 93 |
| Figura 26 - Custo de produção de biodiesel em função do período de amortização..... | 111 |
| Figura 27 - Custo de produção do glicerol em função do período de amortização..... | 111 |
| Figura 28 - Custo de produção de eletricidade com o sistema de microturbina a gás em função do período de amortização..... | 112 |
| Figura 29 - Custo de produção de vapor para o processo de reforma em função do período de amortização..... | 112 |
| Figura 30 - Custo de produção de hidrogênio em função do período de amortização | 113 |
| Figura 31 - Receita anual esperada pela venda do biodiesel e hidrogênio | 114 |
| Figura 32 - Receita anual esperada pela venda do biodiesel e hidrogênio | 115 |
| Figura 33 - Receita anual esperada pela venda do biodiesel e hidrogênio | 116 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Produção de biodiesel no Brasil por matéria prima [m ³] | 33 |
| Tabela 2 - Distribuição dos ácidos graxos do óleo de soja (% em massa) | 34 |
| Tabela 3 - Principais características físico-químicas do óleo de soja, biodiesel, diesel e padrões do biodiesel B100..... | 34 |
| Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do glicerol | 39 |
| Tabela 5 - Principais reações envolvidas no processo de reforma a vapor do glicerol | 45 |
| Tabela 6 - Especificação dos equipamentos utilizados na planta de produção de biodiesel e hidrogênio | 51 |
| Tabela 7 - Propriedades críticas e estrutura UNIFAC dos ácidos graxos simulados que compõem o óleo de soja estudado | 53 |
| Tabela 8 - Reações de transesterificação implementadas na simulação..... | 54 |
| Tabela 9 - Condições de operação dos processos da usina de biodiesel e hidrogênio simulados | 55 |
| Tabela 10 - Propriedades termodinâmicas das correntes do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de geração de vapor convencional | 57 |
| Tabela 11 - Requisitos de potência dos processos de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de geração de vapor convencional | 58 |
| Tabela 12 - Propriedades termodinâmicas das correntes do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação | 59 |
| Tabela 13 - Requisitos de potência dos processos de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação | 60 |
| Tabela 14 - Teores de metanol, glicerol e água do biodiesel obtido na simulação e valores padrão ASTM D6751 - 15c | 60 |
| Tabela 15 - Composição química do glicerol obtido na simulação..... | 60 |
| Tabela 16 - Composição química dos gases de síntese na saída dos reformadores (reforma a vapor de glicerol)..... | 61 |
| Tabela 17 - Composição química do gás natural das regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do Brasil..... | 63 |
| Tabela 18 - Fluxos molares de glicerol e gás natural a queimar no sistema de geração de vapor convencional..... | 69 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 19 - Composição química do ar para a combustão com 60%UR | 70 |
| Tabela 20 - Fluxos molares dos compostos do gás de escape da caldeira no sistema com geração de vapor | 72 |
| Tabela 21 - Propriedades termodinâmicas do sistema de geração de vapor | 73 |
| Tabela 22 - Características das 3 microturbinas selecionadas para esse estudo..... | 78 |
| Tabela 23 - Parâmetros de funcionamento da microturbina C30 a 1 atm e temperatura de operação de 25 °C..... | 79 |
| Tabela 24 - CO e NOx produzido nos sistemas de microturbina a gás estudados | 82 |
| Tabela 25 - Fluxos molares de ar e dos compostos do gás natural que entram na microturbina a gás do sistema com cogeração | 83 |
| Tabela 26 - Fluxos molares dos gases de exaustão na saída do sistema de microturbina a gás | 85 |
| Tabela 27 - Fluxos molares dos compostos químicos do gás de escape no queimador suplementar..... | 86 |
| Tabela 28 - Fatores para o cálculo do calor específico de vários gases em função da temperatura | 88 |
| Tabela 29 - Resultados do processo iterativo para estabelecer a temperatura de escape dos gases da caldeira de recuperação | 91 |
| Tabela 30 - Temperatura de pinch point e de saída dos gases de escape da caldeira de recuperação com as 3 microturbinas estudadas..... | 92 |
| Tabela 31 - Máxima vazão mássica de vapor a ser produzida na caldeira de recuperação e excesso de vapor produzido no sistema de cogeração..... | 94 |
| Tabela 32 - Eficiências dos sistemas de microturbina a gás Capstone C30 | 97 |
| Tabela 33 - Custos dos insumos da usina de biodiesel 1,99 ton/h..... | 102 |
| Tabela 34 - Preço de venda do gás natural industrial - “Companhia de Gás de São Paulo” .. | 105 |
| Tabela 35 - Investimento necessários para a construção da planta de produção de biodiesel, hidrogênio e eletricidade das duas configurações estudadas..... | 110 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------|---|
| AGL | Ácidos graxos livres |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| CEPCI | Chemical Engineering Plant Cost Index |
| CNPE | Conselho Nacional de Política Energética |
| FCC | Food Chemicals Code |
| GB | Glicerol bruto |
| GD | Glicerol destilado |
| GL | Glicerol loiro |
| HT-PEMFC | High temperature proton exchange membrane fuel cells |
| LT-PEMFC | Low temperature proton exchange membrane fuel cells |
| MME | Ministério de Minas e Energia |
| MONG | Material orgânico não glicerol |
| NRTL | Non-random two liquid |
| PNPB | Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel |
| PRSV | Peng-Robinson Stryjek-Vera |
| UNIFAC UNIQUAC | Functional-group Activity Coefficients |
| UNIFAC LLE | UNIFAC liquid – liquid equilibrium |
| UNIQUAC | Universal quasi-chemical |
| USP | United States Pharmacopeial |
| WGSR | Water Gas Shift Reaction |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|------------------|--|------------------------|
| a_m | Fluxo molar de glicerol no glicerol (C ₃ H ₈ O ₃) | [kmol/s] |
| at_m | Fluxo molar de ar teórico na combustão | [kmol/s] |
| C_{bio} | Custo energético de produção do biodiesel | [US\$/kWh] |
| $C_{bio@vol}$ | Custo de produção do biodiesel | [US\$/m ³] |
| C_{ele} | Custo de produção da eletricidade na microturbina a gás | [US\$/kWh] |
| $C_{ele@bio}$ | Preço médio da eletricidade industrial no Brasil | [US\$/kWh] |
| $CEPCI_{2010}$ | Índice de custo de plantas de Engenharia Química em 2010 | [-] |
| $CEPCI_{2015}$ | Índice de custo de plantas de Engenharia Química em novembro do 2015 | [-] |
| C_{gli} | Custo energético de produção do glicerol | [US\$/kWh] |
| C_{gli} | Custo de produção do glicerol | [US\$/ton] |
| C_{GN} | Custo energético do gás natural | [US\$/kWh] |
| C_{H_2} | Custo energético de produção do hidrogênio | [US\$/kWh] |
| $C_{H_2@mas}$ | Custo de produção do hidrogênio | [US\$/kg] |
| C_{insumo} | Custo dos insumos para a produção | [US\$/h] |
| $C_{insu@mer}$ | Preço do insumo no mercado internacional | [US\$/ton] |
| c_m | Fluxo molar de água no glicerol (H ₂ O) | [kmol/s] |
| $C_{man@bio}$ | Custo de manutenção da planta de biodiesel e glicerol | [US\$/ano] |
| $C_{m_{H_2}}$ | Custo de manutenção do sistema de produção de hidrogênio | [US\$/kWh] |
| $C_{m_{stg}}$ | Custo de manutenção do sistema de microturbina a gás | [US\$/kWh] |
| C_{m_v} | Custo de manutenção do gerador de vapor | [US\$/kWh] |
| CO_{tur} | Vazão mássica de CO produzido na microturbina a gás | [kg/s] |
| $CO_{W@tur}$ | CO produzido por unidade de energia gerada na microturbina a gás | [kg/MWh] |
| \bar{c}_p | Calor específico a pressão constante em função da temperatura | [kJ/kmol·K] |
| $\bar{c}_{P@GQ}$ | Calor específico a pressão constante dos componentes químicos dos gases na saída da caldeira | [kJ/kmol·K] |
| $C_{pes@bio}$ | Custo do pessoal operação da planta de biodiesel e glicerol | [US\$/ano] |
| $C_{p_{gás}}$ | Calor específico a pressão constante dos gases na saída do queimador suplementar | [kJ/kg·K] |
| $C_{p_{médio}}$ | Cp médio dos gases na caldeira de recuperação | [kJ/kg·K] |
| $C_{p_{T_{46}}}$ | Cp dos gases de escape na entrada da caldeira de recuperação | [kJ/kg·K] |
| $C_{p_{T_{47}}}$ | Cp dos gases de escape na saída da caldeira de recuperação | [kJ/kg·K] |
| C_v | Custo de produção de vapor | [US\$/kWh] |
| d_m | Fluxo molar de metano no gás natural (CH ₄) | [kmol/s] |

| | | |
|----------------------|---|------------|
| E_{bio} | Potência armazenada no biodiesel produzido | [kW] |
| E_c | Fluxo de calor residual recuperado | [kW] |
| E_{gli} | Potência armazenada no glicerol produzido | [kW] |
| $E_{gli@que}$ | Potência armazenada no glicerol a queimar | [kW] |
| $E_{gli@refor}$ | Potência armazenada no glicerol a reformar | [kW] |
| E_{GN} | Potência suprida pelo gás natural | [kW] |
| $E_{GN@que}$ | Potência armazenada no gás natural a queimar | [kW] |
| E_{H2} | Potência armazenada no hidrogênio produzido | [kW] |
| e_m | Fluxo molar de etano no gás natural (C ₂ H ₆) | [kmol/s] |
| $E_{metanol}$ | Potência armazenada no metanol | [kW] |
| $E_{óleo}$ | Potência armazenada no óleo de soja | [kW] |
| \dot{E}_p | Potência elétrica produzida na microturbina a gás | [kW] |
| E_{QS} | Potência fornecida ao queimador suplementar | [kW] |
| $erro_T$ | Erro na temperatura | [%] |
| E_{TG} | Potência suprida pelo gás natural à microturbina a gás | [kW] |
| E_v | Fluxo de vapor para reforma do glicerol | [kW] |
| ex_{ar} | Excesso de ar na combustão | [%] |
| $excesso$ | Excesso de vapor produzido no sistema de cogeração | [%] |
| F | Custo fixo do gás natural por mês | [US\$/mês] |
| f | Fator de anuidade | [1/ano] |
| f_a, f_b, f_b, f_d | Fatores para o cálculo do Cp de gás ideal em função da temperatura | [-] |
| F_H | Fator de correção pela pressão local de operação da microturbina a gás | [-] |
| f_m | Fluxo molar de propano no gás natural (C ₃ H ₈) | [kmol/s] |
| Fp_{bio} | Fator de ponderação da produção de biodiesel | [-] |
| Fp_{gli} | Fator de ponderação da produção de glicerol | [-] |
| g_m | Fluxo molar de butano no gás natural (C ₄ H ₁₀) | [kmol/s] |
| H | Período de operação anual da planta | [h/ano] |
| h_{38} | Entalpia do vapor na saída da caldeira | [kJ/kg] |
| h_{39} | Entalpia da água na entrada da caldeira | [kJ/kg] |
| h_m | Fluxo molar de pentano no gás natural (C ₅ H ₁₂) | [kmol/s] |
| HR | Heat Rate da microturbina a gás | [BTU/kWh] |
| \dot{h}_v | Fluxo de calor transferido ao vapor | [kW] |
| I_{cal} | Custo da caldeira | [US\$] |
| I_{CR} | Custo da caldeira de recuperação | [US\$] |

| | | |
|--------------------|--|----------------------|
| I_{GV} | Investimento no sistema de geração de vapor | [US\$] |
| I_{H_2} | Investimento no sistema de produção de hidrogênio | [US\$] |
| Inv_{bio} | Capital investido na construção da planta de biodiesel | [US\$] |
| I_{que} | Custo do queimador suplementar | [US\$] |
| I_{scr} | Investimento na caldeira de recuperação | [US\$] |
| I_{stg} | Investimento no sistema de microturbina a gás | [US\$] |
| k | Período de amortização de capital | [ano] |
| k_m | Fluxo molar de hexano no gás natural (C ₆ H ₁₄) | [kmol/s] |
| l_m | Fluxo molar de nitrogênio no gás natural (N ₂) | [kmol/s] |
| \dot{m}_1 | Vazão mássica de metanol necessária | [kg/s] |
| \dot{m}_7 | Vazão mássica de óleo de soja necessária | [kg/s] |
| \dot{m}_{19} | Vazão mássica de biodiesel produzido | [kg/s] |
| \dot{m}_{32} | Vazão mássica de glicerol a reformar | [kg/s] |
| \dot{m}_{39} | Vazão mássica de vapor produzido na caldeira | [kg/s] |
| $\dot{m}_{39@max}$ | Vazão mássica de água máximo que pode produzir a caldeira | [kg/s] |
| \dot{m}_{40} | Vazão mássica de glicerol a ser queimado | [kg/s] |
| \dot{m}_{41} | Vazão mássica de gás natural a ser queimado | [kg/s] |
| \dot{m}_{41} | Vazão mássica de gás natural no queimador suplementar | [kg/s] |
| $\dot{m}_{41@vol}$ | Vazão volumétrica do gás natural a ser queimado | [Nm ³ /s] |
| \dot{m}_{42} | Vazão mássica de combustível a queimar (mistura de gás natural e glicerol) | [kg/s] |
| \dot{m}_{43} | Vazão mássica de ar na caldeira | [kg/s] |
| \dot{m}_{43} | Vazão mássica de ar na microturbina a gás | [kg/s] |
| \dot{m}_{44} | Vazão mássica de gás de escape da caldeira | [kg/s] |
| \dot{m}_{44} | Vazão mássica de gás natural requerido na microturbina a gás | [kg/s] |
| $\dot{m}_{44@vol}$ | Vazão volumétrica do gás natural requerido na microturbina a gás | [Nm ³ /s] |
| \dot{m}_{45} | Vazão mássica dos gases de exaustão da microturbina a gás | [kg/s] |
| \dot{m}_{45} | Vazão mássica dos gases de escape do queimador suplementar | [kg/s] |
| \dot{m}_{46} | Vazão mássica dos gases na saída do queimador suplementar | [kg/s] |
| \dot{m}_{bio} | Vazão mássica de biodiesel produzido | [kg/s] |
| m_{bio} | Capacidade de produção de biodiesel | [kg/h] |
| \dot{m}_{comb} | Vazão mássica de combustível a queimar | [kg/s] |
| M_{comb} | Massa molar do combustível a queimar | [kg/kmol] |
| \dot{m}_g | Vazão mássica dos gases na caldeira de recuperação | [kg/s] |
| \dot{m}_{gli} | Vazão mássica de glicerol | [kg/s] |

| | | |
|----------------------|---|------------------------|
| \dot{m}_{GN} | Vazão mássica de gás natural | [kg/s] |
| \dot{m}_{GN} | Vazão volumétrica de gás natural necessário nos processos | [Nm ³ /s] |
| m_{GN} | Massa total de gás natural | [kg] |
| M_{GN} | Massa molar do gás natural | [kg/kmol] |
| \dot{m}_{H_2} | Vazão mássica de hidrogênio produzido | [kg/s] |
| M_{H_2O} | Massa molar da água (H ₂ O) | [kg/kmol] |
| M_i | Massa molar do componente i do gás natural | [kg/kmol] |
| \dot{m}_{insu} | Vazão mássica do insumo na planta de produção de biodiesel | [kg/s] |
| m_m | Fluxo molar de dióxido de carbono no gás natural (CO ₂) | [kmol/s] |
| M_{mol} | Massa molar dos componentes do gás de exaustão | [kg/kmol] |
| M_{N_2} | Massa molar do nitrogênio (N ₂) | [kg/kmol] |
| M_{O_2} | Massa molar do oxigênio (O ₂) | [kg/kmol] |
| \dot{M}_{ol} | Fluxo molar do componente químico | [kmol/s] |
| \dot{m}_v | Vazão mássica de vapor gerado | [kg/s] |
| n_{GN} | Número de componentes no gás natural | [-] |
| n_i | Número de moles do componente i do gás natural | [kmol] |
| NOx_{tur} | Vazão mássica de NOx produzida na microturbina a gás | [kmol/s] |
| $NOx_{W@tur}$ | NOx produzido por unidade de energia gerada na microturbina a gás | [kg/MWh] |
| $N_{v,ar}$ | Fracão molar de vapor de água no ar | [-] |
| P_{atm} | Pressão atmosférica | [kPa] |
| $P_{bio@vol}$ | Preço de venda do biodiesel | [US\$/m ³] |
| PCI_{bio} | Poder calorífico inferior do biodiesel | [kJ/kg] |
| PCI_{gli} | Poder calorífico inferior do glicerol | [kJ/kg] |
| PCI_{GN} | Poder calorífico inferior do gás natural | [kJ/kg] |
| PCI_{H_2} | Poder calorífico inferior do hidrogênio | [kJ/kg] |
| $PCI_{metanol}$ | Poder calorífico inferior do metanol | [kJ/kg] |
| $PCI_{mistura}$ | Poder calorífico inferior da mistura de gás natural e glicerol | [kJ/kg] |
| $PCI_{óleo}$ | Poder calorífico inferior do óleo de soja | [kJ/kg] |
| P_{elet} | Preço de venda da eletricidade | [US\$/kWh] |
| Per | Perdas no sistema de cogeração | [kW] |
| P_{GN} | Pressão do gás natural | [kPa] |
| $P_{H_2@mas}$ | Preço de venda mássico do hidrogênio | [US\$/kg] |
| p_m | Fluxo molar de ar para a combustão | [kmol/s] |
| $P_{sat@25^\circ C}$ | Pressão de saturação do vapor de água a 25 °C | [kPa] |
| P_v | Pressão de operação da caldeira | [MPa] |

| | | |
|----------------------------|--|--|
| $P_{v,ar}$ | Pressão parcial do vapor de água no ar atmosférico | [kPa] |
| q | Parâmetro de taxa de valor capital | [-] |
| q_m | Fluxo molar de dióxido de carbono no gás de exaustão (CO ₂) | [kmol/s] |
| r | Taxa anual de juros | [%] |
| R | Constante universal do gás perfeito | [kJ/kmol·K] |
| <i>Receita</i> | Receita anual esperada | [US\$] |
| r_m | Fluxo molar de água no gás de exaustão (H ₂ O) | [kmol/s] |
| $r_{m_{gli}/m_{GN}}$ | Relação da massa do glicerol e a massa do gás natural | [kg _{gli} /kg _{GN}] |
| s_m | Fluxo molar de oxigênio no gás de exaustão (O ₂) | [kmol/s] |
| T_{45} | Temperatura de saída dos gases de exaustão da microturbina a gás | [°C] |
| T_{46} | Temperatura dos gases na entrada da caldeira de recuperação | [°C] |
| T_{47} | Temperatura dos gases de escape da caldeira de recuperação | [°C] |
| $T_{47@min}$ | Temperatura mínima dos gases de escape na saída da caldeira de recuperação | [°C] |
| $T_{47@nova}$ | Temperatura dos gases de escape da caldeira de recuperação | [°C] |
| $T_{ent@CR}$ | Temperatura de entrada dos gases na caldeira de recuperação | [°C] |
| T_{gi} | Temperatura do gás | [K] |
| T_{GN} | Temperatura do gás natural | [K] |
| t_m | Fluxo molar de nitrogênio no gás de exaustão (N ₂) | [kmol/s] |
| $T_{sal@CR}$ | Temperatura de saída dos gases na caldeira de recuperação | [°C] |
| $T_{sat@P38}$ | Temperatura de saturação da água à pressão de operação da caldeira | [°C] |
| T_v | Temperatura de saída do vapor na caldeira | [°C] |
| V | Custo variável do gás natural | [US\$/Nm ³] |
| \dot{V}_{bio} | Vazão volumétrica de biodiesel produzido | [m ³ /h] |
| V_{GN} | Volume ocupado pelo gás natural | [m ³] |
| W_{ele} | Potência elétrica requerida na planta de produção de biodiesel | [kW] |
| W_{GN+gli} | Potência suprida pela mistura de gás natural e glicerol | [kW] |
| w_m | Fluxo molar de dióxido de carbono no gás de exaustão (CO ₂) | [kmol/s] |
| \dot{W}_{que} | Potência térmica no queimador | [kW] |
| $\dot{W}_{tur@25^\circ C}$ | Potência elétrica produzida na microturbina a gás a 25 °C e 1 atm | [kW] |
| $x_{gli@ener}$ | Fração energética do glicerol na mistura de gás natural e glicerol | [-] |
| $x_{gli@mass}$ | Fração mássica de glicerol na mistura de gás natural e glicerol | [-] |
| $x_{GN@mass}$ | Fração mássica de gás natural na mistura de gás natural e glicerol | [-] |
| x_m | Fluxo molar de água no gás de exaustão (H ₂ O) | [kmol/s] |
| \dot{x}_{mol} | Fluxo molar dos componentes do do gases de exaustão | [kmol/s] |

| | | |
|--------------------|--|-----------------------|
| $x_{mol@comb}$ | Fração molar do componente químico | [-] |
| $x_{mol@GN}$ | Fração molar do componente químico do gás natural | [-] |
| $\dot{x}_{mol@GQ}$ | Fluxo molar dos componentes químicos dos gases na saída da caldeira | [kmol/s] |
| y_m | Fluxo molar de oxigênio nos gases de exaustão (O ₂) | [kmol/s] |
| z_m | Fluxo molar de nitrogênio nos gases de exaustão (N ₂) | [kmol/s] |
| ΔT_{pp} | Diferença de temperatura na caldeira para “pinchpoint” | [°C] |
| $\eta_{cal@ger}$ | Rendimento da caldeira convencional | [-] |
| η_{CR} | Rendimento da caldeira de recuperação operando com queima suplementar (gás natural + glicerol) | [-] |
| $\eta_{cogeração}$ | Eficiência da Primeira Lei do sistema com cogeração | [%] |
| η_{planta} | Eficiência global da planta de biodiesel e hidrogênio | [%] |
| η_{TG} | Eficiência da Primeira Lei do sistema de microturbina a gás | [%] |
| ρ_{GN} | Massa específica do gás natural | [kg/Nm ³] |
| ρ_{H2} | Massa específica do hidrogênio em condições normais de pressão e temperatura | [kg/Nm ³] |
| ϕ_{ar} | Umidade relativa do ar | [%] |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 28 |
| 1.1.1 | Objetivo geral | 28 |
| 1.1.2 | Objetivos específicos | 28 |
| 1.2 | ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO | 29 |
| 2 | PRODUÇÃO DE BIODIESEL, GLICEROL E HIDROGÊNIO | 30 |
| 2.1 | BIODIESEL NO BRASIL, HISTÓRICO E CADEIA DE PRODUÇÃO | 30 |
| 2.1.1 | Breve histórico do biodiesel no Brasil | 30 |
| 2.1.2 | O biodiesel na matriz energética do Brasil | 31 |
| 2.1.3 | Matérias primas para a produção de biodiesel no Brasil | 33 |
| 2.2 | CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DO ÓLEO DE SOJA | 33 |
| 2.3 | PRODUÇÃO DE BIODIESEL | 35 |
| 2.3.1 | Cadeia de produção do biodiesel | 35 |
| 2.3.2 | Planta de produção de biodiesel por transesterificação | 36 |
| 2.3.3 | Processo de transesterificação | 37 |
| 2.3.4 | Catalisadores | 38 |
| 2.3.5 | O glicerol como subproduto da transesterificação | 39 |
| 2.4 | POSSÍVEIS USOS DO GLICEROL PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL | 42 |
| 2.5 | REFORMA A VAPOR DO GLICEROL | 43 |
| 2.5.1 | Revisão da reforma do glicerol para produção de hidrogênio | 43 |
| 2.5.2 | Reforma a vapor do glicerol - condições do processo | 44 |
| 2.6 | QUEIMA DE GLICEROL PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA | 46 |
| 2.6.1 | Limitações tecnológicas da combustão de glicerol | 46 |
| 2.6.2 | A acroleína produzida na queima do glicerol | 47 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.6.3 | Revisão bibliográfica da queima de glicerol..... | 47 |
| 3 | SIMULAÇÃO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO E HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO GLICEROL..... | 48 |
| 3.1 | CAPACIDADE DA PLANTA DE BIODIESEL..... | 51 |
| 3.2 | SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO | 52 |
| 3.2.1 | Definição dos componentes químicos para a simulação..... | 53 |
| 3.2.2 | Definição dos modelos termodinâmicos e reações químicas para a simulação 53 | |
| 3.2.3 | Condições de operação dos componentes, vazões de entrada e principais propriedades termodinâmicas dos componentes químicos na simulação | 55 |
| 3.3 | RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO | 57 |
| 3.3.1 | Resultados da simulação do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de geração de vapor convencional | 57 |
| 3.3.2 | Resultados da simulação do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação 58 | |
| 3.3.3 | Propriedades do biodiesel obtido | 60 |
| 3.3.4 | Composição química do glicerol obtido na simulação | 60 |
| 3.3.5 | Composição química do gás de síntese obtido na simulação do reformador | 61 |
| 4 | ANÁLISE ENERGÉTICA DO SISTEMA DE GERAÇÃO DE VAPOR CONVENCIONAL (CASO 1)..... | 62 |
| 4.1 | PODER CALORÍFICO INFERIOR DA MISTURA DE GÁS NATURAL E GLICEROL | 62 |
| 4.1.1 | Poder calorífico inferior do glicerol | 62 |
| 4.1.2 | Poder calorífico inferior do gás natural | 62 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 4.1.3 | Poder calorífico inferior da mistura de gás natural e glicerol..... | 64 |
| 4.2 | VOLUME DE CONTROLE DA CALDEIRA (CC-01) | 67 |
| 4.3 | VOLUME DE CONTROLE DO MISTURADOR DE GÁS NATURAL E GLICEROL (MIS-04)..... | 68 |
| 4.4 | BALANÇO ESTEQUIOMÉTRICO DA REAÇÃO DE COMBUSTÃO NA CALDEIRA | 69 |
| 4.4.1 | Fluxos molares do combustível a queimar | 69 |
| 4.4.2 | Composição química do ar para a combustão | 70 |
| 4.4.3 | Balanço estequiométrico da combustão de gás natural e glicerol | 71 |
| 4.5 | VAZÕES MÁSSICAS DOS GASES DE ESCAPE E AR NA CALDEIRA | 72 |
| 4.5.1 | Vazão mássica dos gases de escape | 72 |
| 4.5.2 | Vazão mássica de ar necessário para a combustão | 73 |
| 4.6 | RESUMO DA ANÁLISE ENERGÉTICA DO SISTEMA DE GERAÇÃO DE VAPOR CONVENCIONAL | 73 |
| 4.7 | EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO ASSOCIANDO SISTEMA DE GERAÇÃO DE VAPOR CONVENCIONAL (CASO 1) | 73 |
| 5 | ANÁLISE ENERGÉTICA DO SISTEMA DE COGERAÇÃO COM MICROTURBINA A GÁS E CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO (CASO 2)..... | 76 |
| 5.1 | SELEÇÃO DO SISTEMA DE MICROTURBINA A GÁS | 76 |
| 5.1.1 | Parâmetros de operação das microturbinas selecionadas | 78 |
| 5.1.2 | Vazões de combustível e de ar na microturbina | 79 |
| 5.2 | COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS GASES DE EXAUSTÃO DO SISTEMA DE MICROTURBINA A GÁS..... | 81 |
| 5.2.1 | CO e NO_x produzidos na operação na microturbina a gás..... | 81 |
| 5.2.2 | Fluxo molar de gás natural no sistema de microturbina a gás..... | 82 |
| 5.2.3 | Fluxo molar de ar que entra na microturbina a gás | 83 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.2.4 | Balanco estequiométrico no sistema de microturbina a gás..... | 83 |
| 5.2.5 | Excesso de ar nos gases de exaustão do sistema de microturbina a gás | 85 |
| 5.3 | VOLUME DE CONTROLE DO QUEIMADOR SUPLEMENTAR | 85 |
| 5.4 | VOLUME DE CONTROLE DO MISTURADOR DE GÁS NATURAL E GLICEROL (MIS-04)..... | 86 |
| 5.5 | CALOR ESPECIFICO DOS GASES NA SAÍDA DO QUEIMADOR SUPLEMENTAR | 87 |
| 5.5.1 | <i>C_p</i> dos gases em função da temperatura | 88 |
| 5.5.2 | <i>C_p</i> dos gases na saída do queimador suplementar em função da composição química e a temperatura | 88 |
| 5.6 | TEMPERATURA DE SAÍDA DOS GASES DE ESCAPE NA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO | 89 |
| 5.7 | PINCH POINT DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO..... | 91 |
| 5.7.1 | Temperatura de pinch point..... | 91 |
| 5.7.2 | Máxima vazão mássica de vapor a ser produzida na caldeira de recuperação | 94 |
| 5.8 | EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO UTILIZANDO SISTEMA DE COGERAÇÃO COM MicroTURBINA A GÁS E CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO (CASO 2) | 95 |
| 6 | ANÁLISE ECONÔMICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO GLICEROL | 98 |
| 6.1 | CUSTO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E GLICEROL..... | 98 |
| 6.1.1 | Capital investido na construção da usina de biodiesel | 100 |
| 6.1.2 | Custo de manutenção da planta de biodiesel | 101 |
| 6.1.3 | Custo da pessoal operação da planta de biodiesel | 101 |
| 6.1.4 | Custo dos insumos da planta de biodiesel | 102 |
| 6.2 | CUSTO DOS PRODUTOS ORIUNDOS DA QUEIMA DE GLICEROL COM GÁS NATURAL | 102 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.2.1 | Custo de produção de vapor em sistema de geração convencional (Caso 1) | 102 |
| 6.2.2 | Custo de produção de eletricidade e vapor no sistema com cogeração (Caso 2) | 103 |
| 6.2.3 | Custo energético do gás natural | 105 |
| 6.2.4 | Custo dos equipamentos para a queima de glicerol | 106 |
| 6.3 | CUSTO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO | 107 |
| 6.3.1 | Capital investido na construção do sistema de produção de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol | 108 |
| 6.4 | RECEITA ANUAL ESPERADA | 109 |
| 6.5 | RESUMO DE RESULTADOS..... | 110 |
| 6.5.1 | Investimento necessários | 110 |
| 6.5.2 | Custos de produção | 110 |
| 6.5.3 | Receita anual | 113 |
| 7 | CONCLUSÕES..... | 117 |

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável e seu uso no Brasil vem crescendo nos últimos anos, principalmente pela preocupação com o meio ambiente e pela redução da dependência dos combustíveis fósseis.

A transesterificação é o processo predominante na produção do biodiesel, este processo consiste na reação de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos de cozinha usados com álcool de cadeia curta para produzir biodiesel e glicerol como subproduto. O glicerol obtido representa quase 10% do biodiesel produzido, aproximadamente 10 kg de glicerol por cada 100 kg de biodiesel (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012).

Em 13 de Janeiro de 2005 foi publicado a Lei 11097 que estabelece o ingresso do biodiesel à matriz energética brasileira. A partir de Janeiro de 2008, o diesel vendido no Brasil era obrigado a ser misturado com 2% de biodiesel em volume e atualmente a porcentagem é 7% (ANP, 2015). Com este panorama a produção do biodiesel vai se acrescentando ano a ano da mesma forma que o glicerol obtido como subproduto do processo (ANP, 2016b).

Nos últimos anos com o aumento da oferta de glicerol proveniente da indústria do biodiesel, o preço deste subproduto teve queda no mercado mundial, passando de 1000 US\$/ton em 2000 a 144 US\$/ton em 2016 (BOLOY, 2014) (BIODIESELBR, 2016). Isso desencadeou uma série de desenvolvimentos de pesquisas visando o aproveitamento do glicerol como matéria prima a ser utilizada na produção de outros produtos, dando maior valor agregado a esse subproduto. Segundo Gupta e Kumar (2012) e Leoneti, Aragão-Leoneti e de Oliveira (2012) entre esses desenvolvimentos tecnológicos tem-se:

- Produção de produtos químicos, como o propileno;
- Produção de hidrogênio e/ou gás de síntese;
- Produção de anticongelantes, aditivos e antioxidantes para combustíveis;
- Produção de etanol ou metanol de segunda geração;
- Ração para alimentação animal;
- Combustão do glicerol para a produção de energia (eletricidade e/ou calor de processo).

A produção de hidrogênio por reforma a vapor e a queima direta do glicerol para a produção de energia tem potencial real de aplicação, devido ao fato de que ambos processos podem ser implementados na própria indústria de biodiesel.

A produção de hidrogênio pode ser feita por: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma em fase aquosa, reforma autotérmica e reforma supercrítica do vapor.

A queima do glicerol, de acordo com o indicado na literatura científica, pode ser realizada por meio da combustão com gás natural, podendo reduzir o custo da energia para a planta produtora.

Nesta dissertação estuda-se a produção de biodiesel por transesterificação de óleo de soja considerando o aproveitamento energético do glicerol. A utilização do glicerol no processo de reforma a vapor para produção de hidrogênio, usa a combustão conjunta deste com gás natural para a produção do vapor necessário. Também se considera a incorporação da técnica de cogeração com microturbina a gás com queima suplementar de gás natural e glicerol na planta industrial.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo desta dissertação é efetuar o estudo energético e econômico de duas configurações propostas para a indústria de produção de biodiesel, com processo de transesterificação (para a produção de biodiesel) e de reforma a vapor do glicerol (para a produção de hidrogênio), utilizando parte do glicerol produzido na planta para os processos de combustão e parte para a produção de hidrogênio. A primeira configuração considera a queima da mistura de glicerol com gás natural no sistema de geração de vapor, e a segunda, um sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação com queima suplementar de glicerol e gás natural.

1.1.2 Objetivos específicos

- Estudar o processo de produção de biodiesel por transesterificação de óleo de soja e metanol, na presença de hidróxido de sódio como catalisador;
- Estudar o processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol;
- Desenvolver a simulação do processo de produção de biodiesel por transesterificação e hidrogênio por reforma a vapor do glicerol, estabelecendo as propriedades termodinâmicas dos fluxos e requisitos energéticos da planta;
- Realizar estudos termodinâmicos do sistema de geração de vapor com queima de glicerol e gás natural;

- Realizar estudos termodinâmicos do sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação com queima suplementar de glicerol e gás natural;
- Estudar a viabilidade econômica das duas configurações, determinando e comparando os custos de produção de biodiesel e hidrogênio;

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação foi estruturada em 7 capítulos:

No capítulo 2, estuda-se a produção de biodiesel, glicerol e hidrogênio. Apresenta-se uma visão geral da atual situação do biodiesel e do glicerol proveniente desta indústria, no Brasil e no mundo. O aproveitamento energético do glicerol como combustível e no processo de reforma a vapor para a produção de hidrogênio.

No capítulo 3, faz-se uma descrição da simulação desenvolvida no software Aspen HYSYS V8.4, onde caracteriza-se os compostos químicos, valores de vazões, temperaturas e pressões dos diferentes equipamentos do processo, e também o estudo das reações químicas e do modelo termodinâmico utilizado.

No capítulo 4, são realizados estudos termodinâmicos do sistema de geração de vapor que queima uma mistura de glicerol e gás natural, de acordo com as necessidades e recomendações disponíveis na literatura.

No capítulo 5, efetua-se a análise termodinâmica do sistema de cogeração empregando sistema microturbina a gás e caldeira de recuperação, também com queima suplementar de glicerol e gás natural.

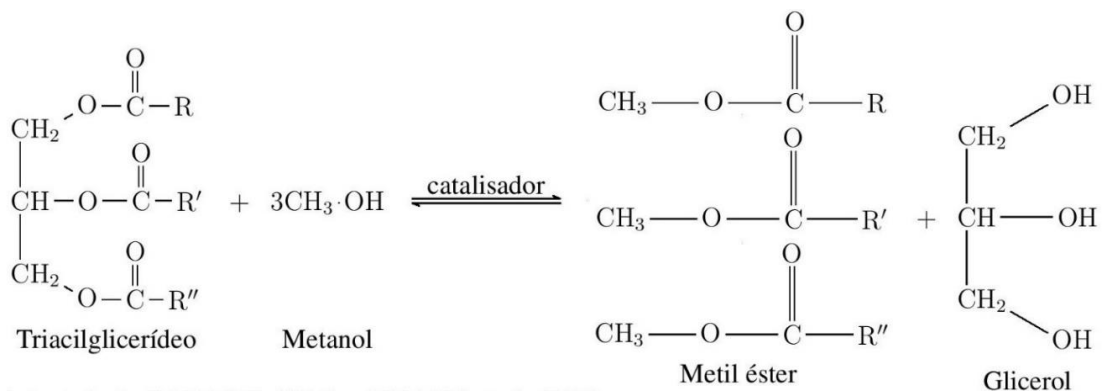
No capítulo 6, são analisadas as duas configurações propostas sobre o ponto de vista econômico. Determina-se os custos de produção de biodiesel e hidrogênio, agregando valor energético ao glicerol proveniente da própria indústria de biodiesel.

Finalmente, no capítulo 7, são tecidas as conclusões finais do trabalho de dissertação, estabelecendo os critérios para a incorporação dos processos propostos para a indústria de biodiesel.

2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL, GLICEROL E HIDROGÊNIO

O biodiesel é um combustível alternativo aos combustíveis fósseis, nos últimos anos tornou-se atrativo devido aos seus benefícios ambientais e ao fato de se originar de recursos renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais (LOPES et al., 2012) (CORONADO, 2010). De acordo à American Society for Testing and Materials (ASTM, 2007) o biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos, de ácidos graxos de cadeia longa produzido a partir de gorduras animais, óleos vegetais ou restos de óleo de cozinha, numa reação química conhecida como transesterificação. Nesta reação os óleos ou gorduras reagem com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, em presença de um catalisador obtendo biodiesel como produto e glicerol como subproduto (MELO et al., 2012). A Figura 1 mostra esta reação.

Figura 1 - Reação de transesterificação de triacilglicerídeos para a produção de biodiesel



Fonte: Adaptado de (MATTOS, 2014) e (ZHANG et al., 2003)

2.1 BIODIESEL NO BRASIL, HISTÓRICO E CADEIA DE PRODUÇÃO

2.1.1 Breve histórico do biodiesel no Brasil

No Brasil, o biodiesel nasceu das pesquisas realizadas em diferentes instituições de ensino e/ou pesquisa, estas tiveram a primeira patente brasileira do processo de produção de biodiesel a “PI-8007957 de 1980” (SEQUINEL, 2013) (LOPES et al., 2013; 2012). Posteriormente, no governo do Presidente Luiz Inácio Lula da Silva foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que organiza a cadeia de produção, define as linhas de financiamento, estrutura a base tecnológica e edita o marco regulatório do biodiesel (SEQUINEL, 2013).

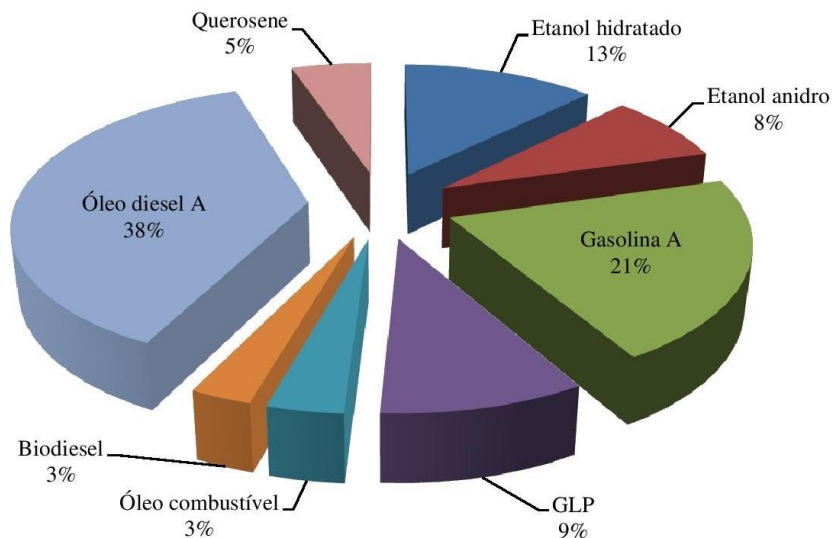
Com estes antecedentes, o 13 de janeiro de 2005 foi publicada a Lei nº 11.097/2005, que dispõe a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Com esta publicação foi

opcional a adição de 2%, em volume, de biodiesel ao diesel comercializado no Brasil. Depois a fração de 2% tornou-se obrigatória a partir de janeiro de 2008, dando origem ao diesel B2. A partir do 1º de janeiro de 2010 a fração a ser adicionada aumentou para 5% (B5). Em novembro de 2014 a fração aumentou para 7% (B7) e em abril de 2017 subiu para 8% (B8) a (ANP, 2016a). O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) é o Órgão que fixa os percentuais de misturas e estabelece os prazos para comercialização das misturas (SEQUINEL, 2013). O setor é regulado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2.1.2 O biodiesel na matriz energética do Brasil

A Figura 2 mostra a distribuição do mercado de combustíveis no Brasil no ano 2015, pode-se observar que o diesel representa aproximadamente 38% do mercado e o biodiesel apenas 3%. Esta quantidade de biodiesel é devida, principalmente, a mistura com diesel comercializada no país (B7).

Figura 2 - Distribuição do mercado de combustíveis no Brasil em 2015

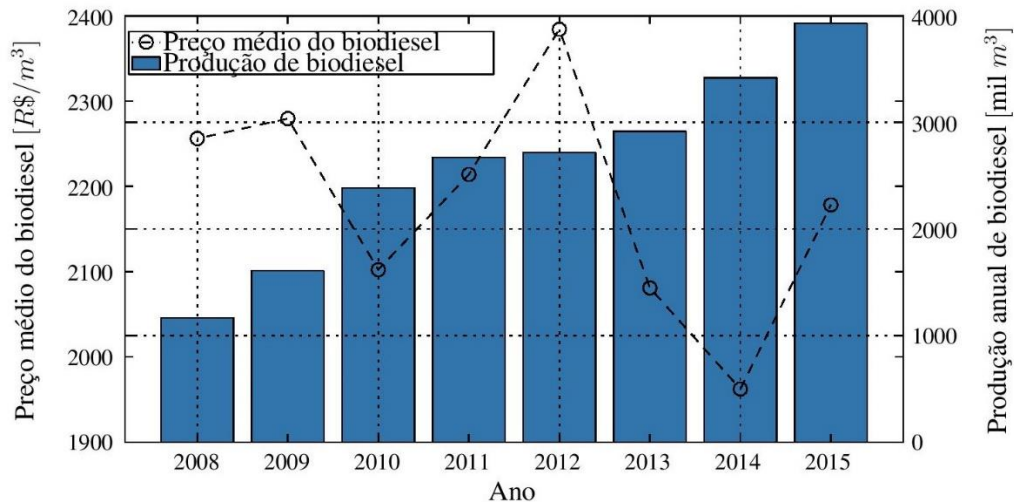


* Gasolina A e óleo diesel A, contemplam a gasolina e diesel sem as respectivas adições de etanol e biodiesel;
Fonte: Adaptado da (ANP, 2016c).

A produção de biodiesel no Brasil vem crescendo ao longo do tempo e ainda mais nos últimos anos com o crescimento da participação do biodiesel no diesel vendido no país, isto pode ser observado na Figura 3 que apresenta a produção e a média dos preços anuais do biodiesel no Brasil. Os preços de venda do biodiesel no Brasil por parte dos fornecedores ficam sujeitos aos leilões realizados pela ANP (PEREZ et al., 2014). Nos leilões é fixado o preço máximo, o preço final é baseado na competição dos produtores (ARANDA; SOARES; TAPANES, 2014). Com a expansão do mercado do biodiesel no Brasil a capacidade instalada

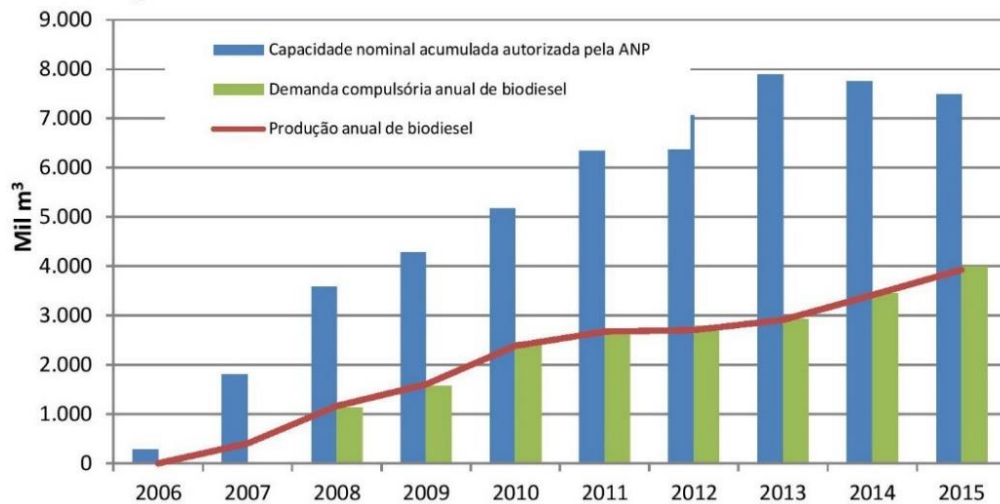
e autorizada pela ANP para a produção de biodiesel também cresce. De acordo com dados da ANP (2016b) a capacidade instalada para a produção de biodiesel é mais que o dobro da produção, vide Figura 4.

Figura 3 - Produção de biodiesel no Brasil e média dos preços dos leilões ANP



Fonte: Adaptado de (ANP, 2016c)

Figura 4 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada



Fonte: (ANP, 2016b)

Segundo Sequinel (2013) a partir de 2010 o Brasil passou a ter uma capacidade nominal acumulada e autorizada pela ANP para atingir a demanda de um diesel B10. Mas, existem alguns inconvenientes relacionados à logística, qualidade do produto e dependência da soja como principal fonte de matéria prima.

2.1.3 Matérias primas para a produção de biodiesel no Brasil

A Tabela 1 apresenta as principais matérias primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil. O óleo de soja é o principal, no ano 2015 representou 77,31%. Por isto, nesta dissertação será utilizado este óleo como matéria prima para a produção de biodiesel.

Tabela 1 - Produção de biodiesel no Brasil por matéria prima [m³]

| Matéria-prima | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Óleo de soja | 1.960.822 | 2.152.298 | 2.041.667 | 2.142.990 | 2.551.813 | 3.038.835 |
| Gorduras animais | 330.574 | 367.578 | 481.231 | 611.215 | 731.935 | 755.075 |
| Óleo de algodão | 57.458 | 84.711 | 123.247 | 65.960 | 81.666 | 78.786 |
| Óleo de fritura usado | 4.751 | 13.044 | 17.827 | 30.667 | 25.949 | 16.772 |
| Outras | 32.835 | 55.130 | 53.511 | 66.664 | 28.475 | 41.035 |
| Total | 2.386.438 | 2.672.760 | 2.717.483 | 2.917.495 | 3.419.838 | 3.930.503 |

Fonte: ANP/ABIOVE - Coordenadoria de Economia e Estatística (ABIOVE, 2016)

O álcool utilizado na produção de biodiesel pode ser o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, mas o metanol e o etanol são os mais empregados. Segundo Albuquerque (2006), o metanol é mais utilizado do que etanol, pois a quantidade necessária deste na transesterificação é menor, sendo sua recuperação mais simples no processo de reciclagem (LEONETI, 2012). Por estes motivos a nível mundial o metanol é o mais utilizado. No caso do Brasil, todas as plantas utilizam metanol com exceção da planta Fertibom de Catanduva-SP que utiliza o etanol (SEQUINEL, 2013). Neste trabalho será considerado o uso de metanol para a produção de biodiesel, pois é o mais usado no Brasil.

2.2 CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DO ÓLEO DE SOJA

A soja é um dos grãos mais produzidos no mundo, os maiores produtores são: Estados Unidos, Brasil, Argentina e China (SILVA, 2013) (SEAB, 2014). A soja tem baixa produtividade em óleo, cerca de 650 kg/ha, mas no Brasil tem grande interesse para a produção do biodiesel, devido à cadeia produtiva bem estruturada, às tecnologias de produção e ao rápido retorno de investimento (ciclos de 4 a 5 meses) (SUAREZ et al., 2009) (FACCINI, 2008). Isto fez com que o valor da soja aumentasse (ABREU, 2013). O óleo de soja é caracterizado pela presença de ácido linoleico, oleico, palmítico, linolênico e esteárico. O óleo é composto por mais de 50% de ácido linoleico, o que interfere na sua estabilidade oxidativa, causa do uso de antioxidantes no biodiesel metílico produzido a partir do óleo de soja (SILVA, 2013). A Tabela 2 mostra os principais ácidos graxos que compõem o óleo de soja das variedades *Glycine max* e geneticamente modificado. A simulação computacional

desenvolvida no capítulo 3 utiliza a composição da variedade transgênica de soja, pois de acordo com Reuters (2014) esta variedade representa a maior parte do cultivo no Brasil.

A Tabela 3 mostra algumas propriedades físico-químicas do óleo de soja, biodiesel e diesel. Também são apresentadas algumas especificações do biodiesel puro (B100) de acordo com padrão ASTM D6751 - 15c.

Tabela 2 - Distribuição dos ácidos graxos do óleo de soja (% em massa)

| Ácidos graxos | Componente | Variedade | |
|----------------------------|------------|--------------------------|---------------------------------------|
| | | Glycine max ^a | Geneticamente modificado ^b |
| Ácido mirístico | C14:0 | 0,1% | - |
| Ácido palmítico | C16:0 | 11,0% | 3,5% |
| Ácido palmitoléico | C16:1 | - | 0,1% |
| Ácido esteárico | C18:0 | 4,0% | 2,8% |
| Ácido oleico (Ômega 9) | C18:1 | 23,4% | 22,7% |
| Ácido linoleico (Ômega 6) | C18:2 | 53,2% | 60,3% |
| Ácido linolênico (Ômega 3) | C18:3 | 7,8% | 9,8% |
| Ácido eicosanoico | C20:0 | - | 0,2% |
| Ácido erúcico | C22:0 | - | 0,2% |
| Outros | - | 0,5% | 0,4% |

*Cx:y, onde x representa o número de carbonos de uma cadeia e y o número de insaturações;
Fonte: Adaptado de ^a(ARANSIOLA et al., 2014) e ^b(DALAI; ISSARIYAKUL; BAROI, 2012)

Tabela 3 - Principais características físico-químicas do óleo de soja, biodiesel, diesel e padrões do biodiesel B100

| Propriedade | Óleo de soja | Biodiesel obtido a partir do óleo de soja | Diesel | Especificações B100 (ASTM D6751 - 15c) |
|---------------------------------------|--------------|---|--------|--|
| Viscosidade cinemática a 37,5 °C [cS] | 31,9 | 4,6 | 2,6 | 1,9-6,0 |
| Densidade [kg/m ³] | 910,78 | 992,7 | 850,86 | - |
| Poder calorífico inferior [kJ/kg] | 39600 | 33500 | 42286 | - |
| Ponto de cristalização [°C] | -3,9 | 2 | -15 | - |
| Ponto de fulgor [°C] | 254 | 171 | 52 | - |
| Ponto de ebulição [°C] | 380 | 350 | 350 | - |
| Índice de cetano | 38 | 46,2 | 47 | Mínimo47 |

Fonte: Adaptado de (BOLOY, 2014) e (ASTM D6751-15c, 2010)

2.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

De acordo com Aranda, Soares e Tapanes (2014), para produção de biodiesel utiliza-se dois métodos:

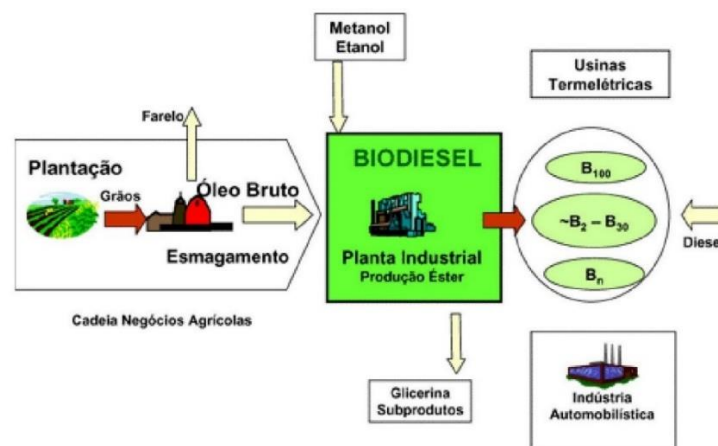
- **Transesterificação:** triacilglicerídeos reagem com metanol ou etanol e produz biodiesel e glicerol;
- **Hidroesterificação:** o processo é feito em duas etapas. A primeira é a de hidrólise dos triacilglicerídeos que produz ácidos graxos e glicerol. A segunda é a esterificação onde reagem os ácidos graxos e álcool, produzindo biodiesel e água (ARANDA; SOARES; TAPANES, 2014).

A hidroesterificação ainda está em desenvolvimento e poderá ter boa aplicação em vista do baixo custo em comparação com a transesterificação. De acordo com Aranda, Soares e Tapanes (2014) este processo é aproximadamente a metade do custo da transesterificação. Mas, industrialmente o principal método e o mais utilizado é a transesterificação.

2.3.1 Cadeia de produção do biodiesel

A Figura 5 mostra o fluxograma resumido da cadeia de produção de biodiesel. O processo de produção do biodiesel se inicia com a plantação e colheita das sementes. Em seguida as sementes são transportadas até a planta industrial, onde o óleo é extraído e purificado, e além do óleo se tem farelo que pode ser utilizado como ração animal (ZONIN et al., 2010). O óleo purificado juntamente com álcool (metanol ou etanol) são encaminhados ao processo de transesterificação na presença de um catalisador produzindo o biodiesel, glicerol e outros compostos. O biodiesel é purificado e então utilizado nos mais diversos setores.

Figura 5 - Cadeia de produção do biodiesel



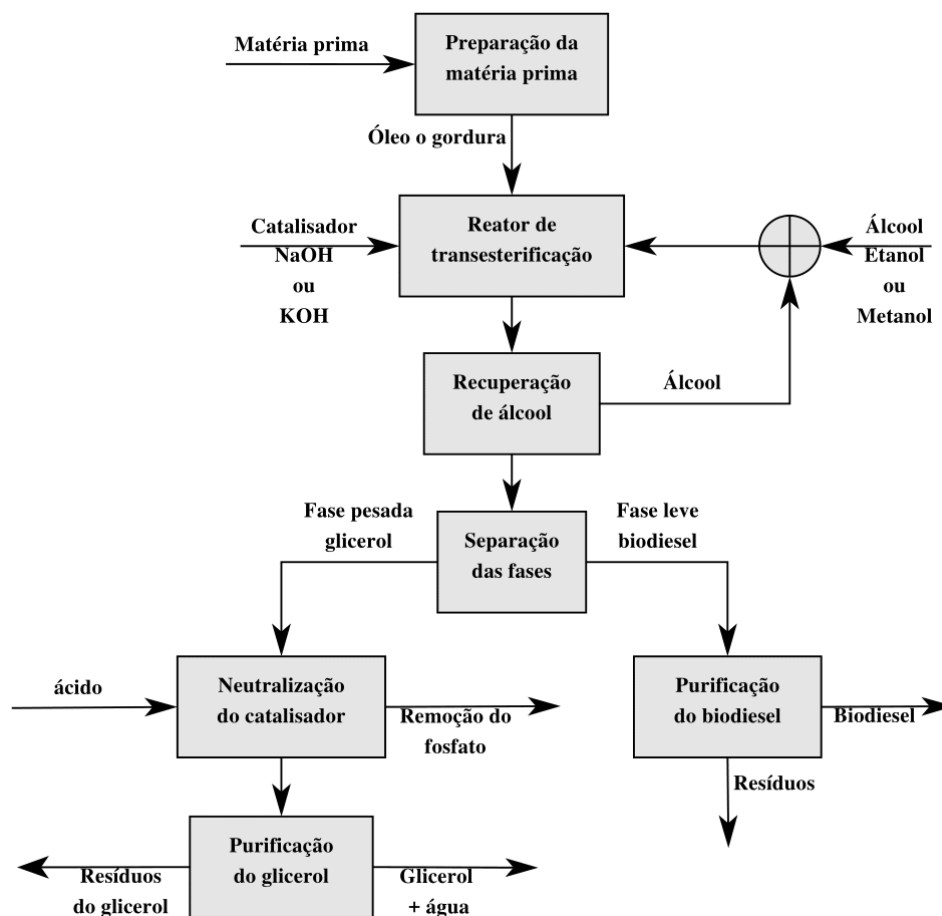
Fonte: Ministério de Minas e Energia (MME, 2015)

Nesta dissertação foi considerada a reação de óleo de soja com metanol na presença de hidróxido de sódio (catalisador) para a produção de biodiesel. O produto obtido é uma mistura de metil-ésteres (biodiesel) e glicerol (principal subproduto, objeto de estudo nesse trabalho).

2.3.2 Planta de produção de biodiesel por transesterificação

A Figura 6 mostra o fluxograma das etapas do processo de produção de biodiesel por transesterificação em escala industrial, que são descritas a seguir:

Figura 6 - Fluxograma de um processo de produção de biodiesel por transesterificação em escala industrial



Fonte: Adaptado de (BOLOY, 2014)

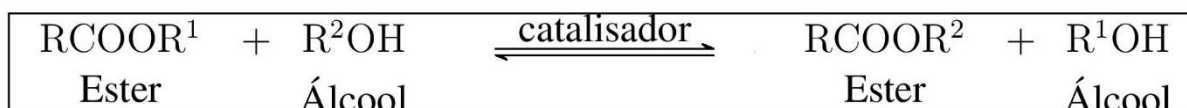
- **Preparação da matéria prima:** Primeiro o óleo é neutralizado para reduzir o teor de acidez. Isto se faz por lavagem com um catalisador alcalino ou ácido dependendo do teor de ácidos graxos livres. Depois o óleo é desumidificado para reduzir o conteúdo de água que pode produzir sabão no processo de transesterificação (PEREZ, 2014);

- **Reator de transesterificação:** A matéria prima preparada reage com álcool em presença de um catalisador produz biodiesel e glicerol. Nesta etapa é necessário um excesso de álcool para garantir a reação (BOLOY, 2014). Mas o conteúdo de catalisador não deve ser muito grande por que pode produzir sabão em excesso (PEREZ, 2014);
- **Recuperação de álcool:** Nesta etapa é retirado o excesso de álcool que foi inserido na etapa de transesterificação;
- **Separação de fase:** O objetivo desta etapa é a separação da fase leve (biodiesel) da pesada (glicerol). Para isto existem vários métodos entre eles: decantação e centrifugação (BOLOY, 2014);
- **Purificação do biodiesel:** A purificação pode ser feita por destilação a baixa temperatura para evitar a degradação do biodiesel (ZHANG et al., 2003). O objetivo desta etapa é condicionar o biodiesel aos padrões nacionais e internacionais (BOLOY, 2014);
- **Neutralização do catalisador:** Aqui é removido o catalisador alcalino para depois poder purificar o glicerol (BOLOY, 2014);
- **Purificação do glicerol:** Esta etapa visa eliminar os resíduos contidos no glicerol e alcançar o grau de pureza necessário para o aproveitamento em diversos setores (BOLOY, 2014).

2.3.3 Processo de transesterificação

Segundo Albuquerque (2006), a transesterificação ocorre pela quebra das moléculas de triacilglicerídeos produzindo ésteres metílicos ou etílicos e glicerol. O objetivo deste processo é a redução da viscosidade dos triacilglicerídeos (DALAI; ISSARIYAKUL; BAROI, 2012). A Figura 7 mostra a reação geral de transesterificação.

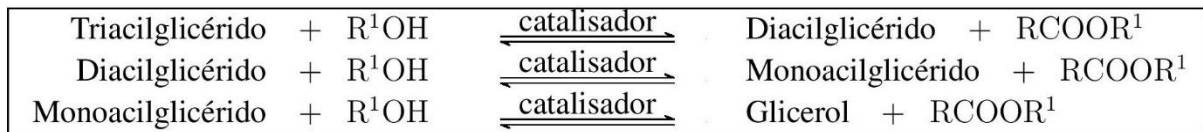
Figura 7 - Reação geral da transesterificação de triacilglicerídeos



Fonte: Adaptado de (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006)

Na reação de transesterificação há reações intermediárias com a formação de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos, conforme Figura 8.

Figura 8 - Reações intermédias no processo transesterificação de triacilglicerídeos

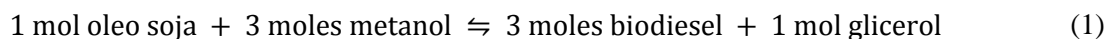


Fonte: Adaptado de (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006)

A eficiência da reação de transesterificação depende da relação molar óleo/álcool, temperatura de reação, tipo de álcool utilizado, tipo de catalisador (ácido ou base forte) e tempo de reação (BOLOY, 2014) (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006) (ALBUQUERQUE, 2006) (MARCHETTI; ERRAZU, 2008).

A transesterificação é uma reação reversível, então faz-se com excesso de álcool para garantir que o processo ocorra, além da presença de um catalisador para acelerar a conversão (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). A quantidade de álcool utilizada é pelo menos o dobro do necessário (ARANDA; SOARES; TAPANES, 2014); (DALAI; ISSARIYAKUL; BAROI, 2012). O processo ocorre a uma temperatura menor do que ponto de ebulição do álcool, no caso do processo a pressão ambiente a uma temperatura inferior a 64,7 °C para o metanol e 78,4 °C para o etanol (DALAI; ISSARIYAKUL; BAROI, 2012).

Para o caso do óleo de soja estudado a relação estequiométrica são 3 moles de álcool (metanol) para 1 mol de óleo de soja (triacilglicerídeo), para obter 3 moles de biodiesel e 1 mol de glicerol, conforme mostra a equação (1). Na simulação do processo de transesterificação apresentada no capítulo 3, a relação molar álcool/óleo utilizada é de 6:1, de acordo com recomendações de West, Posarac e Ellis (2008) e García et al. (2010), os quais sugerem desconsiderar as reações intermédias.



De acordo com Zhang et al. (2003) a eficiência da conversão fica na faixa do 95-98%. Neste trabalho será utilizado 95%, conforme Boloy et al. (2015) e Coronado (2010).

2.3.4 Catalisadores

Segundo Aransiola et al. (2014), para a transesterificação tem-se três tipos de catalisadores: básicos, ácidos e enzimas.

A reação de transesterificação será mais rápida na presença de um catalisador básico alcalino do que na de um catalisador ácido. Usualmente o tempo de reação com um catalisador básico é menor do que uma hora (DALAI; ISSARIYAKUL; BAROI, 2012). O

uso de catalisadores básicos reduz a corrosão dos equipamentos (ALBUQUERQUE, 2006) (ZHANG et al., 2003). O custo de um catalisador básico alcalino é menor que a de um ácido, mas não podem ser usados em óleos com teor de ácidos graxos livres (AGL) maiores que 1% (FELIZARDO et al., 2006). Isto, devido ao consumo excessivo do catalisador, a perda de rendimento na produção e a formação de sabão. Os sabões impedem a separação final da fase biodiesel do glicerol (SEQUINEL, 2013). No caso de AGL superior a 1% é recomendável utilizar um catalisador ácido ou a transesterificação em duas etapas (ZHANG et al., 2003).

Será considerado a utilização de hidróxido de sódio, como catalisador, na simulação do processo de transesterificação.

2.3.5 O glicerol como subproduto da transesterificação

O glicerol é o nome dado à substância pura e comerciais com diferentes graus de pureza. A glicerina é o termo utilizado por uma variedade de produtos comerciais com pureza superior ao 95% (CORONADO et al., 2014a). A Tabela 4 apresenta as principais propriedades físico-químicas do glicerol puro.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do glicerol

| Propriedade | Valor |
|---|-------------|
| Formula molecular | $C_3H_8O_3$ |
| Massa específica [kg/m ³] a 25 °C | 1260 |
| Ponto de fusão [°C] | 18,17 |
| Ponto de ebulição [°C] | 290 |
| Viscosidade dinâmica [Pa·s] a 50 °C | 1,499 |
| Ponto de fulgor [°C] | 199 |
| Ponto de inflamabilidade [°C] | 204 |
| Temperatura de auto ignição [°C] | 429 |

Adaptado de: (SEQUINEL, 2013) e (CORONADO et al., 2014)

Comercialmente há vários tipos de gliceróis e glicerinas; a seguir são apresentadas as classificações de acordo com o seu grau de pureza (CORONADO et al., 2014a):

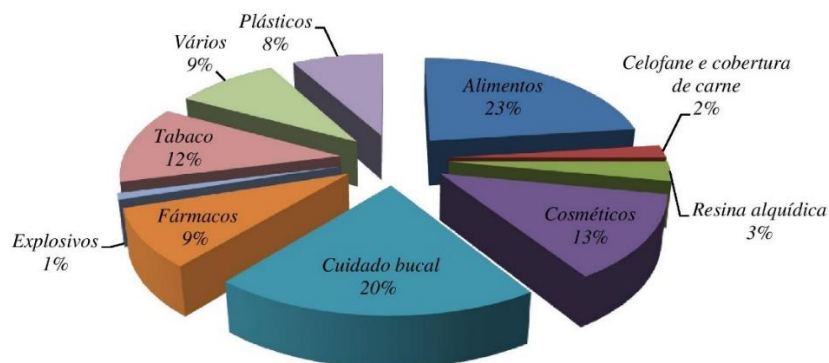
- **Glicerol bruto (GB):** Tem a mais baixa qualidade, tipicamente contem entre 40% e 80% de glicerol puro (CORONADO et al., 2014a). É produzida de óleo vegetal ou gordura animal e a pureza depende da eficiência do processo de produção;
- **Glicerol loiro (GL):** Geralmente é produzido a partir do glicerol bruto, sujeito a processos de evaporação rápida, filtração e adição de determinados produtos químicos (CORONADO et al., 2014a). Nesses processos são separados os materiais orgânicos não glicerol (MONG) tais como: ésteres alquílicos, ácidos graxos livres e

demais produtos orgânicos intermediários da reação (SEQUINEL, 2013). O glicerol loiro contém entre 80% e 90% de glicerol (CORONADO et al., 2014a);

- **Glicerol demetilado (GD):** É isento de metanol ou etanol;
- **Glicerina refinada:** variedade de gliceras de uso industrial com um teor de glicerol superior a 99,5% (SEQUINEL, 2013). Os nomes mais conhecidos para estas gliceras estão baseados nos padrões da United States Pharmacopeial (USP) e Food Chemicals Code (FCC) (MATTOS, 2014). O padrão USP são os requisitos da glicerina para uso em alimentos e medicamentos, e o FCC somente se aplica uso em alimentos (CORONADO et al., 2014a).

Na atualidade o glicerol tem muitas aplicações industriais. A Figura 9 mostra os valores médios do uso do glicerol nas diferentes indústrias no mundo. O principal consumidor é a indústria de alimentos (23%), seguido da indústria de higiene bucal (20%), cosméticos (13%), tabaco (12%), fármacos (9%), plásticos (8%), entre outros (AVASTHI; REDDY; PATEL, 2013).

Figura 9 - Uso do glicerol no mundo



Fonte: Adaptado de (AVASTHI; REDDY; PATEL, 2013)

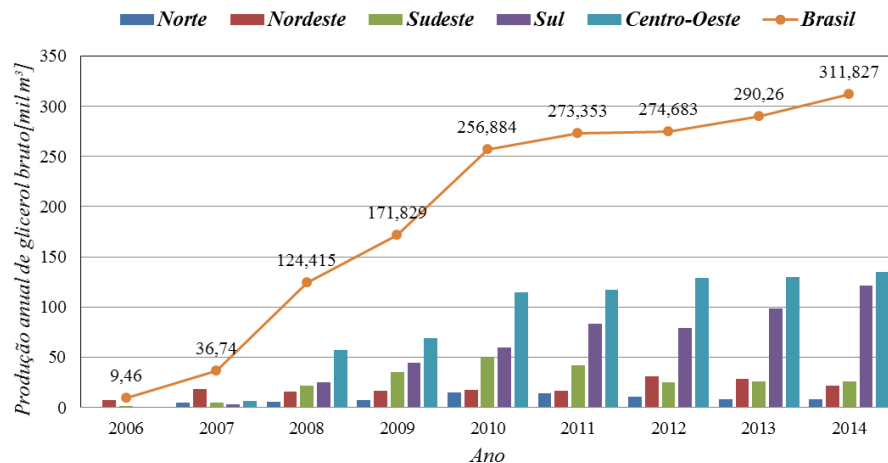
Segundo Mota, Silva e Gonçalves (2009) aproximadamente 12,5% do glicerol produzido no mundo é obtido pela síntese do propenol, mas muitas plantas industriais que produzem glicerol por este processo estão fechando pelo excesso de produção de glicerol da na cadeia produtiva do biodiesel.

De acordo com Leoneti, Aragão-Leoneti e de Oliveira (2012), o glicerol produzido no processo de transesterificação representa aproximadamente 10% da massa do biodiesel produzido. Este glicerol é de cor escuro e contém quantidades variáveis de sabão, catalisador, álcool, monoglicerídeos, diglicerídeos, polímeros, água, triacilglicerídeos sem reagir e

biodiesel (SCHWENGBER et al., 2016). O teor de glicerol puro fica na faixa de 40 a 80%, dependendo da eficiência de transesterificação.

Com a crescente produção de biodiesel a produção de glicerol bruto proveniente desta fonte também aumenta. A Figura 10 apresenta a produção de glicerol no Brasil.

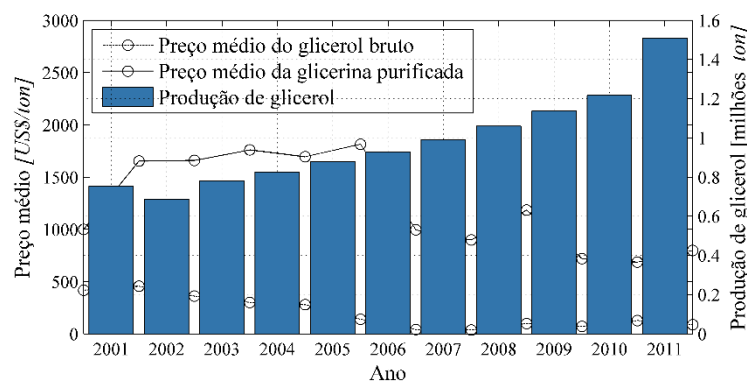
Figura 10 – Glicerol bruto gerado na produção de biodiesel (B100) por regiões do Brasil 2006-2014



Fonte: Adaptado de (ANP, 2015)

O aumento da produção de glicerol da indústria do biodiesel faz com que o preço deste diminua no mercado internacional. A Figura 11 mostra uma estimativa de preços e produção global do glicerol bruto e glicerina purificada (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR., 2013).

Figura 11 - Estimativa de preços e produção global de glicerol bruto e glicerina



Fonte: Adaptado de (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR., 2013)

Na Figura 11, observa-se que o preço do glicerol bruto diminuiu com o aumento da produção. No caso do preço da glicerina purificada, esse depende de outros fatores,

principalmente o processo de purificação utilizado, entre os quais têm-se: destilação a vácuo, troca de íons, eletrólise, exclusão de íons, entre outros (MBAMALU, 2013).

A produção de glicerol bruto da indústria do biodiesel no Brasil em 2008 foi de 124.514 m³, conforme apresentado na Figura 11. Mas, a demanda de glicerina de uso industrial só foi de 30.000 m³ (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Com essa superprodução, as empresas no Brasil executam planos para uso e valorização do excedente de glicerol. A empresa OLEOPLAN produtora do biodiesel, até 2009 doava o glicerol bruto, a partir daí começaram a vender o subproduto para China e outras indústrias num valor entre 30,00-50,00 R\$/ton (20,00-33,33 US\$/ton – 1 US\$ = 1,5 R\$ em 2009) (ZONIN et al., 2010). Segundo Biodieselbr (2016), no início do ano de 2016, o preço de venda do glicerol bruto foi de 144 US\$/ton.

2.4 POSSÍVEIS USOS DO GLICEROL PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL

A superprodução de glicerol na indústria do biodiesel tem promovido o desenvolvimento de novas tecnologias visando seu aproveitamento de forma mais eficiente. Segundo Gupta e Kumar (2012) e Leoneti, Aragão-Leoneti e de Oliveira (2012), o glicerol bruto pode ter vários usos, entre os quais:

- Produção de produtos químicos, como propeno para a fabricação de embalagem;
- Produção de hidrogênio, por meio de reforma a vapor ou via biológica;
- Produção de anticongelantes, aditivos e antioxidantes para combustíveis;
- Produção de etanol ou metanol;
- Alimentação animal, principalmente de porcos, frangos e bovinos;
- Biodigestão;
- Gaseificação;
- Combustão direta do glicerol bruto para a produção de eletricidade e/ou calor de processo;
- Combustão de glicerol bruto misturada com outro combustível para a produção de eletricidade e/ou calor de processo.

Nesta dissertação foi estudado o uso do glicerol como matéria prima para produção de gás de síntese rico em hidrogênio (reforma a vapor) e para a combustão conjunta com gás natural na geração de energia elétrica e calor de processo. Essas técnicas de uso podem ser

implementadas na própria planta de produção industrial de biodiesel, visando diminuir os custos de produção deste, em vista da valorização energética do glicerol bruto, reduzindo (e/ou eliminando) custos de transporte desse insumo.

2.5 REFORMA A VAPOR DO GLICEROL

2.5.1 Revisão da reforma do glicerol para produção de hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante na natureza mas não se encontra isolado, por isso na atualidade, tem-se desenvolvido e utilizado tecnologias destinadas para sua produção. De acordo com Schwengber et al. (2016), os principais processos para a produção de hidrogênio são:

- **Eletrólise da água:** Neste processo obtém-se hidrogênio de alta pureza geralmente para aplicações especiais, mas tem alto custo (SCHWENGBER et al., 2016).
- **Processos biológicos:** Este processo pode ser uma alternativa viável pela baixa temperatura e pressão, além disso possui baixo consumo de energia (SCHWENGBER et al., 2016).
- **Processos termoquímicos:** É o processo mais utilizado para a produção de hidrogênio, sendo o mais comum (cerca de 80 %) é a reforma a vapor de gás natural (SCHWENGBER et al., 2016), (AVASTHI; REDDY; PATE, 2013).

De acordo com Schwengber et al. (2016) e Avasthi, Reddy e Patel (2013), no mercado atual 95% do hidrogênio vem de fontes fósseis. Com este panorama o glicerol da indústria do biodiesel é uma opção renovável para produção de hidrogênio (biohidrogênio) por meio da reforma a vapor de glicerol. Neste processo o glicerol é decomposto principalmente em hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono; com pequenas quantidades de metano, metanol, etanol, etileno, acetaldeído, ácido acético, acetona, acroleína e água (SCHWENGBER et al., 2016). Para reformar o glicerol existem vários métodos, entre eles:

- **Processo de reforma a vapor:** É um processo químico endotérmico e o mais utilizado na indústria para a produção de hidrogênio a partir do gás natural (AVASTHI; REDDY; PATE, 2013).
- **Processo de oxidação parcial:** É um processo exotérmico onde o combustível reage com uma quantidade de oxigênio insuficiente para uma combustão completa (AVASTHI; REDDY; PATE, 2013), (BOLOY, 2014).

- **Processo de reforma auto-térmica:** Pode-se definir como a combinação da reforma a vapor e reforma por oxidação parcial, o primeiro processo é endotérmico e o outro exotérmico, esta reação não precisa de energia externa (AVASTHI; REDDY; PATE, 2013), (BOLOY, 2014).
- **Processo de reforma em fase aquosa:** É um processo usualmente realizado a alta pressão e temperatura moderada (59 atm / 270 °C) (AVASTHI; REDDY; PATE, 2013).
- **Processo de reforma supercrítica da água:** É um processo a alta pressão e baixa temperatura ao ponto crítico da água (374 °C / 218 atm). O processo tem vantagem pela alta pressão do hidrogênio produzido. Este pode ser armazenado diretamente em cilindros reduzindo o custo por compressão (AVASTHI; REDDY; PATE, 2013) (ORTIZ et al., 2012).

O processo de reforma a vapor produz maior quantidade de hidrogênio do que quando comparada a oxidação parcial e reforma auto-térmica (RABENSTEIN; HACKER, 2008).

2.5.2 Reforma a vapor do glicerol - condições do processo

De acordo com Silva, Souza e Silveira (2005) o processo de reforma a vapor ocorre em duas etapas catalíticas, as quais são:

1. Reações de reforma a vapor: Esta etapa é a alta temperatura. Nesta etapa corre a conversão catalítica da mistura hidrocarboneto e vapor de água, obtendo principalmente uma mistura de gases rica em H₂, CO, CO₂ e CH₄, e também outros subprodutos dependendo dos parâmetros de operação do processo.

2. Reação de troca água a gás: Esta etapa acontece a temperatura mais baixa e visa deslocar a formação de CO para produzir mais H₂. O objetivo principal desta etapa é reduzir a quantidade de CO presente no gás obtido das reações de reforma a vapor (AUTHAYANUN et al., 2011).

Segundo Authayanun et al. (2011), na reforma a vapor do glicerol ocorrem várias reações, a principal é a reação global mostrada na equação (2). Nesta reação pode-se ver que 1 mol de glicerol pode produzir 7 moles de hidrogênio, mas na realidade não é isso que ocorre, pois no processo de reforma a vapor ocorrem outras reações paralelas, conforme Tabela 5.

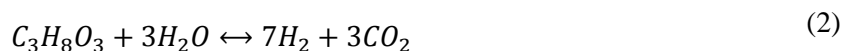


Tabela 5 - Principais reações envolvidas no processo de reforma a vapor do glicerol

| Nome | Reação química |
|---------------------------|---|
| Reação global | $C_3H_8O_3 + 3H_2O \leftrightarrow 7H_2 + 3CO_2$ |
| Troca de água e gás | $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ |
| Metanação | $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ |
| Metanação | $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ |
| Formação de coque | $H_2 + CO \leftrightarrow C + H_2O$ |
| Formação de coque | $CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C$ |
| Formação de coque | $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$ |
| Oxidação do glicerol | $C_3H_8O_3 + 0,5O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 4H_2$ |
| Oxidação do glicerol | $C_3H_8O_3 + O_2 \leftrightarrow CO + 2CO_2 + 4H_2$ |
| Oxidação do glicerol | $C_3H_8O_3 + 1,5O_2 \leftrightarrow 3CO_2 + 4H_2$ |
| Oxidação do glicerol | $C_3H_8O_3 + 3,5O_2 \leftrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ |
| Decomposição do glicerol. | $C_3H_8O_3 \leftrightarrow 4H_2 + 3CO$ |
| Reforma a seco do metano | $CO_2 + CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$ |

Fonte: (SCHWENGBER et al., 2016) e (ADHIKARI et al., 2007)

De acordo com Adhikari et al. (2007) a taxa de conversão a hidrogênio varia em função da temperatura e pressão do processo, e a máxima taxa de conversão recomendada é de 6 moles de hidrogênio por mol de glicerol

Pela quantidade de reações que acontecem no processo de reforma, os estudos geralmente utilizam métodos não estequiométricos para estabelecer a composição do gás na saída do reformador a vapor (ADHIKARI et al., 2007) (WANG et al., 2008).

Segundo Adhikari et al. (2007), os métodos não estequiométricos como o método de minimização de energia livre de Gibbs tem as seguintes vantagens sobre os métodos estequiométricos:

- Não é necessário escolher o conjunto de reações no processo;
- Não se tem divergências durante os cálculos;
- Não é necessário estimar a composição inicial.

A literatura científica mostra estudos termodinâmicos da reforma a vapor do glicerol nos quais são alteradas a pressão, temperatura, e relação molar vapor/glicerol para estabelecer as condições ótimas de operação do processo de reforma. Adhikari et al. (2007), apresenta o estudo termodinâmico por minimização da energia livre de Gibbs para estabelecer as condições ótimas de operação de um processo de reforma a vapor do glicerol. No estudo os autores procuram maximizar a produção de hidrogênio e suas condições ótimas de operação são: temperatura >627 °C, pressão 1atm e relação molar vapor/glicerol de 9/1. Com estas

condições a produção de metano é minimizada e a formação de carvão é inibida. Mas, neste estudo o processo shift, a baixa temperatura de troca de água e gás não é considerado.

Authayanun et al. (2011) utilizam o software de simulação química Aspen HYSYS para estabelecer as condições ótimas de produção de hidrogênio para uma célula de combustível de membrana de troca de prótons de baixa temperatura (LT-PEMFC - *low temperature proton exchange membrane fuel cells*) e para uma célula de combustível de membrana de troca de prótons de alta temperatura (HT-PEMFC - *high temperature proton exchange membrane fuel cells*). Neste estudo os autores utilizam LT-PEMFC, acionada por um reformador a vapor e um reator shift de troca água e gás, minimizando a produção de CO. As condições ótimas de operação são pressão de 1atm, relação molar vapor/glicerol de 6/1; para o reformador a vapor temperatura de 727 °C e para o reator shift de troca água e gás temperatura de 200 °C.

Nesse trabalho de dissertação a simulação do processo de reforma a vapor do glicerol tem como base os estudos de Authayanun et al. (2011), visando maximizar a produção de hidrogênio, e que será apresentada no capítulo 3.

2.6 QUEIMA DE GLICEROL PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA

Segundo Queirós, Costa e Carvalho (2013), o glicerol pode ser queimado para a produção de calor, mas tem certas limitações tecnológicas e pode gerar componentes químicos prejudiciais para a saúde.

2.6.1 Limitações tecnológicas da combustão de glicerol

De acordo com Bohon et al. (2011) e Metzger (2007) a queima do glicerol tem limitações tecnológicas tais como:

- Baixo poder calorífico que torna impossível manter a chama estável em queimadores convencionais;
- A alta temperatura de auto-ignição aproximadamente 370 °C;
- A queima do glicerol pode gerar acroleína (ou acrolína) que é tóxica para a saúde;
- A alta viscosidade à temperatura ambiente torna difícil utilizá-lo em atomizadores convencionais;
- Os sais contidos no glicerol causam corrosão no injetor do queimador e no pós-combustor, além disso esses inibem a chama.

2.6.2 A acroleína produzida na queima do glicerol

De acordo com Coronado et al. (2014), a acroleína é produzida pela decomposição térmica do glicerol a uma temperatura de 280-300 °C. Esta substância é tóxica em teores baixos aproximadamente 2 ppm e em maiores concentrações pode ser fatal. Segundo Steinmetz et al. (2013), em concentrações abaixo de 0,1 ppm pode já causar irritação nos olhos.

A acroleína é decomposta a temperaturas de 930-1000 °C, o que limita a aplicação de sistemas com queima de glicerol. Logo, deve-se garantir a combustão do glicerol acima desta temperatura (CORONADO et al., 2014a).

2.6.3 Revisão bibliográfica da queima de glicerol

Patzer et al. (2007) apresentam a combustão de 10% de glicerol com 90% de gordura numa caldeira convencional. O estudo mostra que em porções pequenas de glicerol os depósitos de sais formados na saída da caldeira são de valores reduzidos.

Bohon et al. (2011) mostram a combustão de glicerina grau USP num protótipo de queimador com capacidade térmica de 7 kW. Também analisam a combustão de glicerol metilado e demetilado, num queimador com refratários de capacidade térmica de 82 kW. Neste estudo as chamas dos dois queimadores apresentaram-se estáveis, mas no caso do uso do glicerol metilado e demetilado teve-se uma produção de grande quantidade de material particulado, sendo necessário a instalação de sistema de limpeza desse na saída dos gases de escape da caldeira.

Queirós, Costa e Carvalho (2013), apresentam a combustão de glicerol com gás natural e hidrogênio (sistemas mais custosos) como boa alternativa para se obter baixas emissões de material particulado. Este trabalho analisa a concentração de gases na saída e as características químicas e geométricas do material particulado produzido com diferentes misturas dos combustíveis.

3 SIMULAÇÃO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO E HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO GLICEROL

Neste capítulo, analisa-se duas configurações de planta de produção de biodiesel e hidrogênio com queima de glicerol. Nestas plantas o biodiesel é produzido a partir de óleo de soja transgênico e metanol, considerando-se a produção de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol. A primeira configuração queima o glicerol num gerador de vapor. A segunda queima o glicerol numa caldeira de recuperação com queima suplementar.

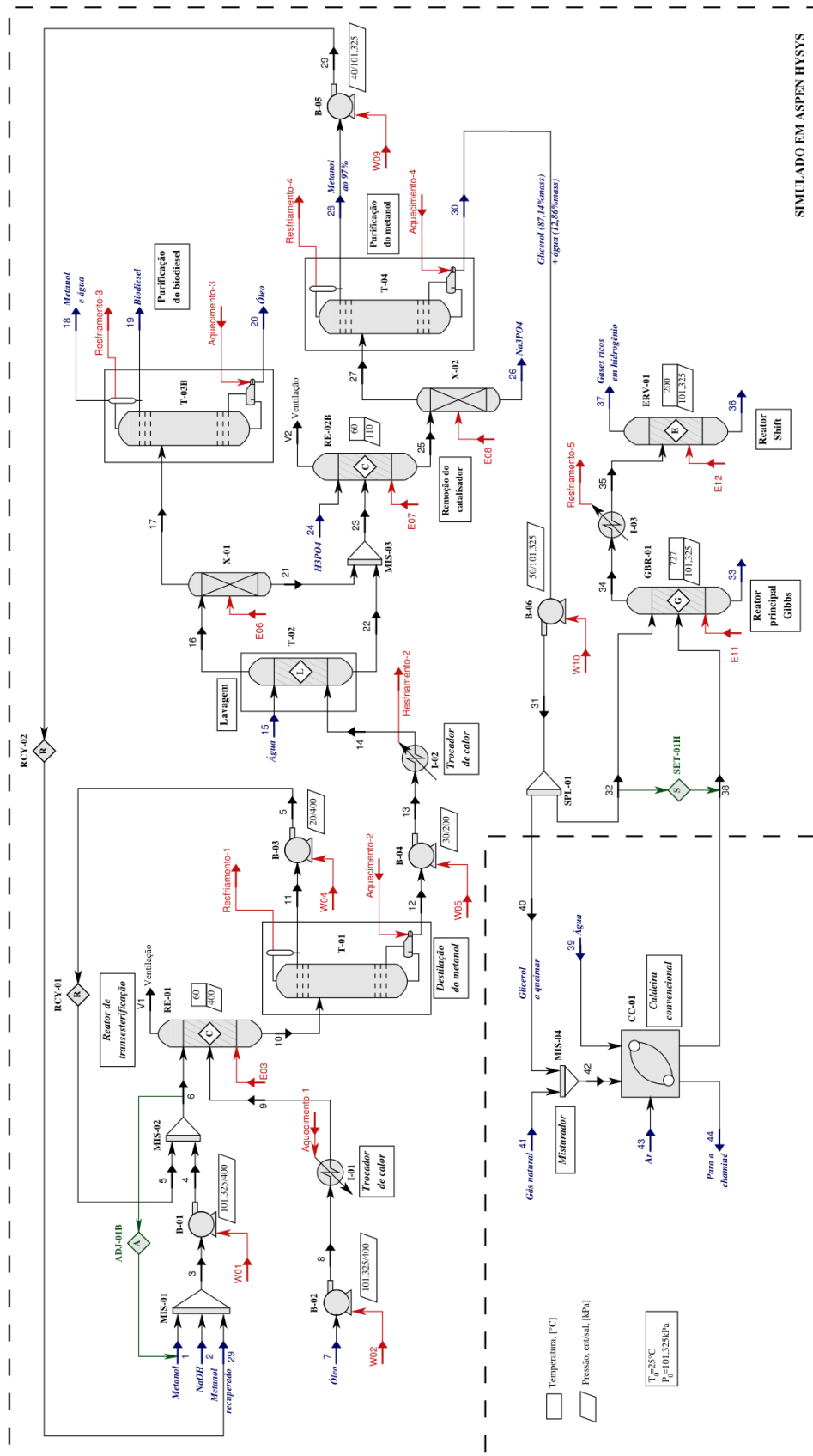
Para a parte da planta que produz biodiesel tomou-se como base a topologia desenvolvida nos trabalhos de Zhang et al. (2003) e Boloy et al. (2015). A produção de biodiesel da planta industrial é simulada utilizando o software Aspen HYSYS V8.4®.

O processo de reforma a vapor de glicerol também é simulado no Aspen HYSYS V8.4®.

O processo de queima do glicerol é analisado com base na termodinâmica, e em pesquisas disponíveis na literatura científica, com ajuda do software MATLAB®. As duas configurações estudadas diferem na maneira de queimar o glicerol, como segue:

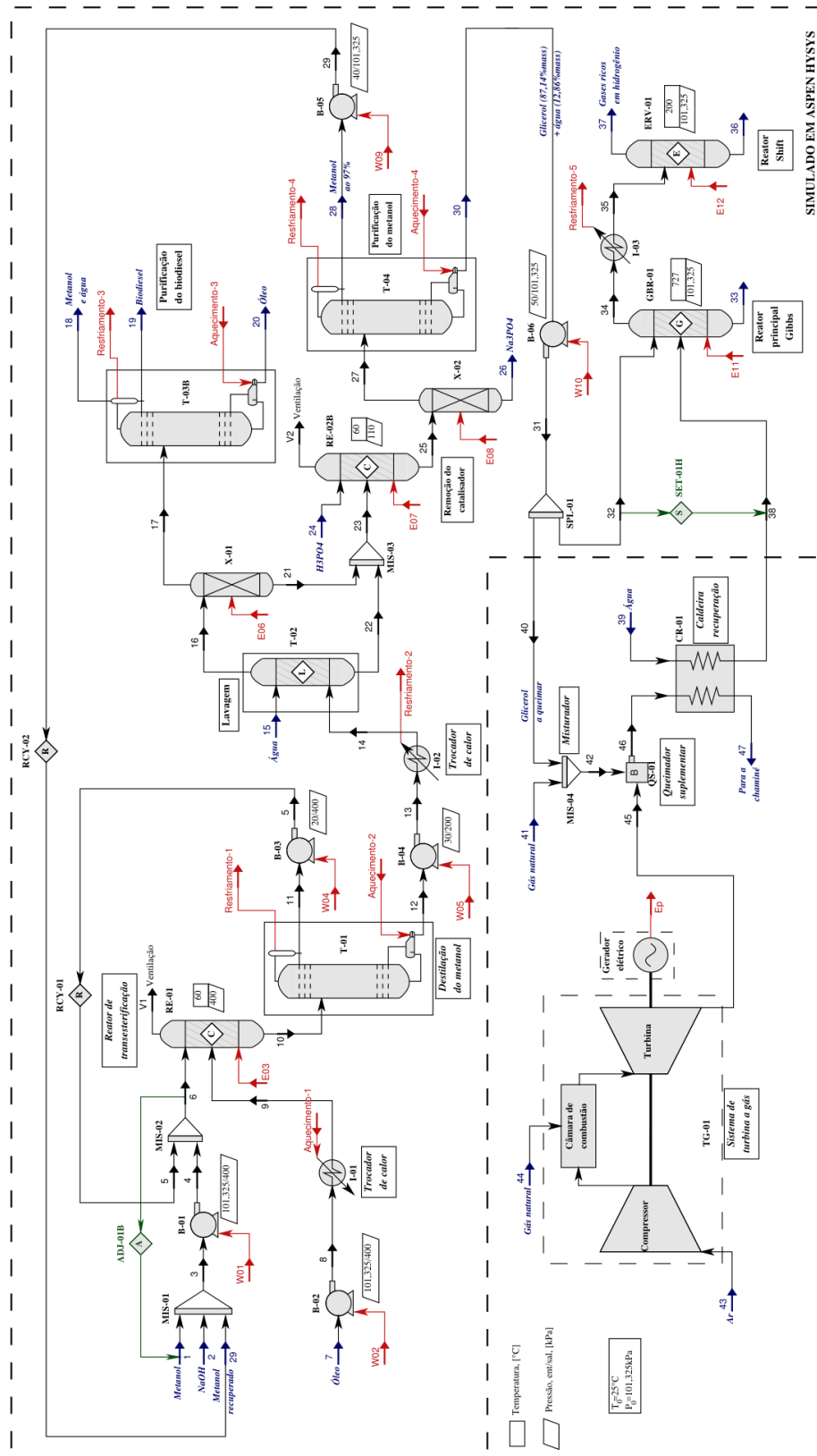
1. **Sistema com geração de vapor:** Nesta configuração o vapor necessário para o processo de reforma do glicerol é produzido num sistema de geração de vapor (caldeira), com queima de uma mistura de gás natural e glicerol. A Figura 12 mostra o processo e a tabela 6 os equipamentos utilizados.
2. **Sistema com cogeração:** Para esta configuração tomou-se como base o trabalho de Galarza, Silveira e Llerena (2015). O sistema contém uma microturbina a gás e uma caldeira de recuperação. A microturbina a gás é alimentada por gás natural e produz eletricidade. A caldeira de recuperação produz o vapor para o processo de reforma a vapor do glicerol. Esta caldeira contém um queimador suplementar que opera com uma mistura de gás natural e glicerol. A Figura 13 mostra esta configuração e a tabela 6 os equipamentos utilizados.

Figura 12 - Usina de produção de biodiesel incorporando produção de hidrogênio e sistema convencional de geração de vapor



Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 13 - Usina de produção de biodiesel incorporando produção de hidrogênio e sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação



Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 6 - Especificação dos equipamentos utilizados na planta de produção de biodiesel e hidrogênio

| Nome | Descrição |
|-------------|---|
| B-01 | Bomba de alimentação de metanol |
| B-02 | Bomba de alimentação de óleo |
| B-03 | Bomba de remoção do metanol recuperado |
| B-04 | Bomba de remoção da mistura de biodiesel e glicerol |
| B-05 | Bomba de remoção do metanol purificado |
| B-06 | Bomba de remoção de glicerol + água |
| CC-01 | Caldeira |
| CR-01 | Caldeira de recuperação |
| ERV-01 | Reator de troca água a gás (WGSR) |
| GBR-01 | Reator principal (reator Gibbs) |
| I-01 | Aquecedor de óleo |
| I-02 | Resfriamento da mistura de biodiesel e glicerol |
| MIS-01 | Misturador de metanol e catalisador |
| MIS-02 | Misturador de metanol novo e recuperado |
| MIS-03 | Misturador |
| MIS-04 | Misturador de combustível |
| QS-01 | Queimador suplementar |
| RE-01 | Reator de transesterificação |
| RE-02 | Reator de remoção de catalisador |
| SPL-01 | Divisor de glicerol |
| T-01 | Torre de destilação de metanol |
| T-02 | Torre de lavagem de água |
| T-03 | Torre de destilação para a purificação do biodiesel |
| T-04 | Torre de destilação para a purificação do metanol |
| TG-01 | Sistema de microturbina a gás |
| X-01 | Separador de produtos |
| X-02 | Separador de produtos |

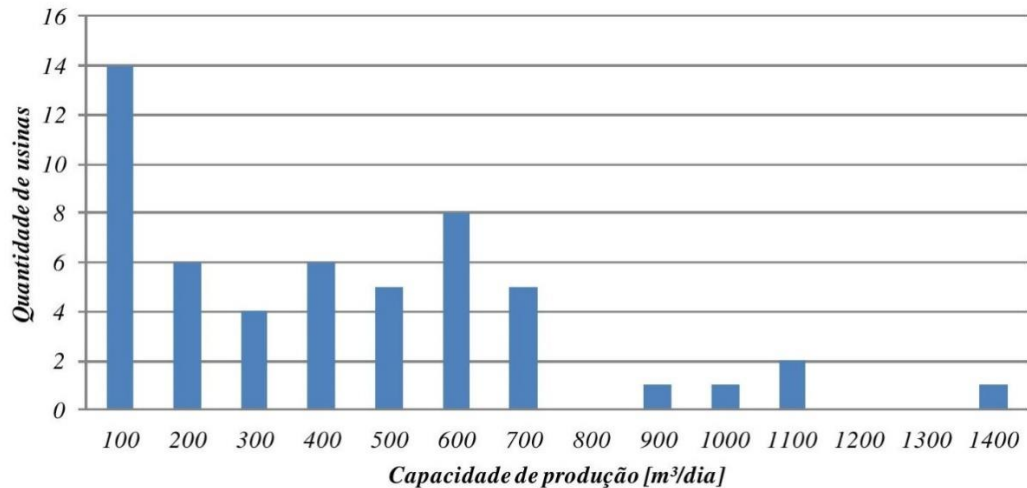
Fonte: Elaboração do próprio autor

3.1 CAPACIDADE DA PLANTA DE BIODIESEL

A capacidade da planta de biodiesel foi estabelecida por meio de um estudo estatístico das capacidades das plantas instaladas e autorizadas pela ANP (2016b) para a produção de biodiesel no Brasil. Inicialmente foram divididas as capacidades em faixas de 100 m³/dia e calculada a frequência em cada faixa, conforme Figura 14. Estes resultados indicam que a maior quantidade de plantas está na faixa de produção inferior a 100 m³/dia, o que corrobora para escolher a faixa para dimensionar a planta entre 0 e 100 m³/dia. A capacidade da planta foi fixada em 54 m³/dia (2,25 m³/h). O período de operação da planta também foi ficado em

24 h/dia em 330 dias/ano, o que representa um total de 7920 h/ano. As horas remanescentes são consideradas para a manutenção da planta.

Figura 14- Histograma das capacidades das usinas de biodiesel instaladas e autorizadas pela ANP(2016a) para a produção de biodiesel no Brasil



Fonte: Elaboração do próprio autor

3.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO

Para a análise de processos químicos em escala industrial e/ou pesquisa são geralmente utilizados softwares de simulações. Estes permitem estabelecer rapidamente as condições de operação do processo se destacando os simuladores Aspen Plus, Chemcad, Hysys, entre outros. Neste trabalho é utilizado o software Aspen HYSYS V8.4®. A simulação é feita seguindo a metodologia mostrada por Zhang et al. (2003) e West, Posarac e Ellis (2008), que é descrita a seguir:

1. Definir os componentes químicos envolvidos no processo. Estes podem ser encontrados na biblioteca do software ou serão criados a partir de dados da literatura (GARCÍA et al., 2010).
2. Escolher o modelo termodinâmico adequado em função dos componentes químicos e processos a serem simulados (ZHANG et al., 2003). Definir as reações químicas do processo.
3. Definir as condições de operação dos componentes, as vazões de entrada dos componentes químicos e as propriedades termodinâmicas em função da temperatura e da pressão.

3.2.1 Definição dos componentes químicos para a simulação

Componentes químicos para o processo de produção de biodiesel

O biodiesel é representado pela mistura de oleato de metilo, palmitato de metilo, linoleato de metilo, e estearato de metilo (GARCÍA et al., 2010). Estes componentes estão disponíveis na biblioteca Aspen HYSYS V8.4®.

O óleo de soja estudado na simulação é representado pela tripalmitina (ácido palmítico e palmitoleico), triestearina (ácido esteárico), trioleína (ácido oleico), trilinoleína (ácido linoleico, linolênico, eicosanoico, erúcico e outros) (GARCÍA et al., 2010). Estes componentes não se encontram na biblioteca Aspen HYSYS V8.4®, logo foram especificados com a ferramenta “Hypo Manager” do mesmo software, utilizando-se de dados do trabalho de García et al. (2010). A Tabela 7 mostra os componentes químicos especificados e seus valores.

Tabela 7 - Propriedades críticas e estrutura UNIFAC dos ácidos graxos simulados que compõem o óleo de soja estudado

| Composto | T _b [°C] | T _c [°C] | P _c [kPa] | V _c [m ³ /kmol] | ω [adim] | Estrutura do grupo funcional UNIFAC |
|--------------|------------------------|------------------------|-------------------------|--|-------------|--|
| Trioleína | 549,35 | 670,05 | 322,43 | 3,25 | 0,565 | (CH ₃) ₃ (CH ₂) ₄₁ CH(CH=CH) ₃ (CH ₂ COO) ₃ |
| Trilinoleína | 547,75 | 669,65 | 321,99 | 3,21 | 4,599 | (CH ₃) ₃ (CH ₂) ₃₅ CH(CH=CH) ₆ (CH ₂ COO) ₃ |
| Tripalmitina | 531,45 | 650,15 | 366,87 | 2,94 | 3,394 | (CH ₃) ₃ (CH ₂) ₄₁ CH(CH ₂ COO) ₃ |
| Triestearina | 552,35 | 671,95 | 328,36 | 3,29 | 6,806 | (CH ₃) ₃ (CH ₂) ₄₇ CH(CH ₂ COO) ₃ |

T_b^o: Ponto de ebulição normal, [°C];

T_c: Temperatura crítica, [°C];

P_c: Pressão crítica, [kPa];

V_c: Volume molar crítico, [m³/kmol];

ω: Fator acêntrico;

Adaptado de: (GARCÍA et al., 2010)

Componentes químicos para o processo de produção de hidrogênio

A biblioteca do Aspen HYSYS V8.4® contém todos os componentes químicos para realizar a simulação do processo de produção de hidrogênio. Estes são: glicerol, água, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio.

3.2.2 Definição dos modelos termodinâmicos e reações químicas para a simulação

O modelo termodinâmico escolhido para a simulação do processo de transesterificação é o NRTL (non-random two liquid), pois de acordo com Zhang et al. (2003), García et al.

(2010) e Lee, Posarac e Ellis (2011) a qualidade dos resultados são melhores e próximas da realidade. Alguns parâmetros de interação entre os componentes químicos (misturas) não estão disponíveis na biblioteca de Aspen HYSYS V8.4®. Nesse caso, estes parâmetros foram estimados usando as ferramentas próprias do software.

Segundo Boloy (2014) o modelo termodinâmico NRTL é uma extensão da equação de Wilson, que visa a determinação das propriedades termodinâmicas dos diversos componentes empregados. O NRTL é aplicado a sistemas que apresentam miscibilidade parcial, o que permite analisar estados de equilíbrio das fases líquido-líquido, líquido-líquido-vapor e líquido-vapor.

A Tabela 8 mostra as reações químicas do processo de transesterificação implementadas na simulação.

Tabela 8 - Reações de transesterificação implementadas na simulação

| | | | | | | |
|----------------|---|-----------|------------------------------------|-----------------------|---|------------|
| 1 tripalmitina | + | 3 metanol | $\xrightarrow{\text{catalisador}}$ | 3 palmitato de metilo | + | 1 glicerol |
| 1 triestearina | + | 3 metanol | $\xrightarrow{\text{catalisador}}$ | 3 estearato de metilo | + | 1 glicerol |
| 1 trioleína | + | 3 metanol | $\xrightarrow{\text{catalisador}}$ | 3 oleato de metilo | + | 1 glicerol |
| 1 trilinoleína | + | 3 metanol | $\xrightarrow{\text{catalisador}}$ | 3 linoleato de metilo | + | 1 glicerol |

Fonte: Elaboração do próprio autor

O modelo termodinâmico escolhido para o processo de reforma a vapor do glicerol é o Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV), pois de acordo com Authayanun et al. (2011) os resultados obtidos na simulação com este modelo se aproximam bem de resultados experimentais de Profeti et al. (2009). Segundo Boloy (2014) o modelo termodinâmico preditivo PSRK utiliza a equação de estado de Soave- Redlich-Kwong e os princípios de mistura de Holderbam-Gmehling, de modo a permitir boa previsão de interações binárias em qualquer estado termodinâmico de pressão e temperatura.

A composição química do gás na saída do reformador a vapor é estabelecida com o método não estequiométrico da Minimização da Energia Livre de Gibbs. Neste reformador só foram considerados o glicerol, água, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio como os componentes químicos que coexistem na reação. No reator shift de troca água e gás ocorre a reação mostrada na Tabela 5 (capítulo 2).

3.2.3 Condições de operação dos componentes, vazões de entrada e principais propriedades termodinâmicas dos componentes químicos na simulação

A planta opera num ambiente a 101,325 kPa, 25 °C e 60% UR. As perdas de carga nos equipamentos são desprezadas. A Tabela 9 mostra as condições de operação de cada processo da planta de produção de biodiesel e hidrogênio, de acordo com o indicado na literatura.

Tabela 9 - Condições de operação dos processos da usina de biodiesel e hidrogênio simulados

| Processo | Condições | Fonte |
|--|--|---|
| <i>Transesterificação</i> (Conversão dos triacilglicerídeos em biodiesel e glicerol) | Relação molar metanol/óleo de 6/1, temperatura de reação 60 °C, pressão de 400 kPa e rendimento da reação 95%. Catalisador NaOH 1% da massa do óleo. | (GARCÍA et al., 2010) (ZHANG et al., 2003) |
| <i>Recuperação do metanol</i> (Recuperação de 94% do metanol da vazão de biodiesel) | Pressão do condensador 20 kPa, pressão do refeedor 30 kPa, taxa de refluxo 2 e 5 pratos. | (GARCÍA et al., 2010) |
| <i>Lavagem com água</i> (Separação do metanol residual, catalisador e glicerol do biodiesel) | Vazão de água 22kg/h, 4 etapas, pressão no topo 110 kPa e pressão no fundo 120 kPa. | (GARCÍA et al., 2010) |
| <i>Purificação do biodiesel</i> (Separação das fases biodiesel do óleo, metanol e água remanescente) | Pressão do condensador 10 kPa, pressão do refeedor 20 kPa, taxa de refluxo 2 e 4 pratos. Uso de condensador parcial para facilitar a separação do biodiesel da água e do metanol na parte de cima da coluna. | (GARCÍA et al., 2010) |
| <i>Remoção do catalisador</i> (Remoção do NaOH da fase glicerol) | Rendimento de reação 99%, temperatura da reação 60 °C e pressão de 110 kPa. | (GARCÍA et al., 2010) |
| <i>Purificação do metanol</i> (Separação das fases glicerol e metanol, obtendo metanol com pureza de 97% em massa, resto é água) | Pressão do condensador 40 kPa, pressão do refeedor 50 kPa, taxa de refluxo 2 e 10 pratos. | (GARCÍA et al., 2010) |
| <i>Reforma a vapor</i> (Obtenção da composição química do gás de síntese, utiliza-se o método de Minimização da Energia Livre de Gibbs) | Razão molar teórica vapor de água/glicerol de 6/1. Isto equivale no processo analisado a uma razão molar vapor de água/glicerol da planta de biodiesel de 3/1, temperatura de reformado 727 °C e pressão de 100 kPa. | (AUTHAYANUN et al., 2011) |
| <i>WGSR</i> (Produção de hidrogênio adicional, redução do CO) | Temperatura de 200 °C e pressão de 100 kPa. | (AUTHAYANUN et al., 2011) |

As Figura 12 e 13 mostram a distribuição das plantas. O óleo de soja (7) com uma composição em massa de 3,6 % tripalmitina (ácido palmítico e palmitoleico); 2,8 % triestearina (ácido esteárico); 22,7 % trioleína (ácido oleico) e 70,9 % trilinoleína (ácido linoleico, linolênico, eicosanoico, erúcico e outros) é bombeado ao reator de transesterificação (RE-01), também são bombeados uma mistura de metanol (1) e hidróxido de sódio (2). Neste

reator se produz a transesterificação com uma relação molar metanol/óleo de 6/1, temperatura de 60 °C, pressão de 400 kPa e rendimento da conversão de 95 %. Os produtos da transesterificação (10) são levados para a torre de destilação (T-01), onde é recuperado 94 % do metanol que remanescente com biodiesel. O metanol recuperado (11) é bombeado de novo ao processo de transesterificação. A vazão de biodiesel (12) segue para a torre de lavagem (T-02), onde é adicionada água (15) para separar o biodiesel do metanol residual, catalisador e glicerol. A fase menos densa (17) é purificada na torre de destilação (T-03), obtendo-se biodiesel (19) que atende a pureza mínima exigida no padrão ASTM D6751-15C (2010). A fase mais densa (23) vai ao reator de conversão (RE-02) para a remoção do hidróxido de sódio. Neste processo é utilizado ácido fosfórico (24) e um rendimento de 99 %. Em seguida, a vazão livre de catalisador (27) é processada na torre destilação (T-04) para extrair o metanol remanescente, a vazão extraída (28) contém 97 % de metanol e 3 % de água em base mássica. Este metanol é reinserido ao processo de transesterificação. O metanol (11, 28) extraído nas torres de destilação (T-01, T-03) e reinserido no processo de transesterificação contém água, baixando a pureza do metanol novo a 99,85 %.

Uma parte do glicerol (32) extraída da torre destilação (T-04) é encaminhada para um reformador (GBR-01) onde é reformada numa pressão de 101,325 kPa, temperatura 727 °C e com razão molar vapor de água/glicerol de 3/1. O gás de síntese gerado (34) sai e é então encaminhado ao reator shift (ERV-01) que opera a 200 °C e 101,325 kPa, obtendo-se um gás síntese (37) com maior quantidade de hidrogênio e menor quantidade de monóxido de carbono. A outra parte do glicerol (40) é misturada e queimada com gás natural (41) para produzir vapor de água (38) necessário no reformador.

A configuração com gerador de vapor consta da caldeira (CC-01) alimentada pela de mistura de gás natural (41) e glicerol (40), onde é produzido o vapor de água (38) necessário ao processo de reforma, conforme apresentado na Figura 12.

A configuração que inclui a cogeração consta de uma microturbina a gás (TG-01) associada à caldeira de recuperação (CR-01) com queimador suplementar (QS-01), que queima uma mistura de gás natural (41) e glicerol (40), conforme apresentado Figura 13.

3.3 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO

3.3.1 Resultados da simulação do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de geração de vapor convencional

A Tabela 10 apresenta os fluxos mássicos e propriedades termodinâmicas obtidos das simulações do Aspen HYSYS V8.4®, das diferentes correntes do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de geração de vapor convencional. Alguns dados de entalpia e entropia apresentam valores negativos mas não influenciam nos cálculos porque a termodinâmica se baseia nas diferenças de entalpias e entropias (ÇENGEL; BOLES, 2012).

Tabela 10 - Propriedades termodinâmicas das correntes do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de geração de vapor convencional

| Ponto | Fluido | T [°C] | P [kPa] | m [kg/s] | h [kJ/kg] | s [kJ/kg·K] |
|-------|---------------------------------|-----------|------------|-----------------------|--------------|----------------|
| 1 | Metanol | 25,00 | 101,325 | $6,226 \cdot 10^{-2}$ | -7473 | 1,457 |
| 2 | NaOH | 25,00 | 101,325 | $5,833 \cdot 10^{-3}$ | -9912 | -31,13 |
| 3 | Metanol+NaOH | 25,66 | 101,325 | $7,054 \cdot 10^{-2}$ | -7681 | -1,152 |
| 4 | Metanol+NaOH | 25,79 | 400,0 | $7,054 \cdot 10^{-2}$ | -7680 | -0,7978 |
| 5 | Metanol | 28,42 | 400,0 | $6,326 \cdot 10^{-2}$ | -7476 | 1,903 |
| 6 | Metanol+NaOH | 27,04 | 400,0 | 0,1338 | -7584 | 0,4895 |
| 7 | Óleo | 25,00 | 101,325 | 0,5833 | -1916 | 2,790 |
| 8 | Óleo | 25,26 | 400,0 | 0,5833 | -1916 | 2,805 |
| 9 | Óleo | 60,00 | 400,0 | 0,5833 | -1855 | 3,028 |
| 10 | Mistura | 60,00 | 400,0 | 0,7171 | -3043 | 1,612 |
| 11 | Metanol | 28,23 | 20,00 | $6,321 \cdot 10^{-2}$ | -7475 | 1,122 |
| 12 | Biodiesel+glicerol | 97,27 | 30,00 | 0,6539 | -2550 | 1,716 |
| 13 | Biodiesel+glicerol | 97,39 | 200,0 | 0,6539 | -2550 | 1,785 |
| 14 | Biodiesel+glicerol | 60,00 | 200,0 | 0,6539 | -2626 | 1,460 |
| 15 | Água | 25,00 | 100,0 | $6,111 \cdot 10^{-3}$ | -15810 | 0,3641 |
| 16 | Biodiesel+água | 59,19 | 110,0 | 0,5914 | -2128 | 1,659 |
| 17 | Biodiesel+água | 60,00 | 110,0 | 0,5876 | -2077 | 1,848 |
| 18 | Metanol+água | 209,2 | 10,00 | $5,345 \cdot 10^{-3}$ | -3197 | 4,574 |
| 19 | Biodiesel | 209,2 | 10,00 | 0,5529 | -1750 | 2,697 |
| 20 | Óleo | 396,9 | 20,00 | $2,942 \cdot 10^{-2}$ | -1053 | 4,755 |
| 21 | Glicerol(87,14%)+água(12,86%) | 60,00 | 110,0 | $3,723 \cdot 10^{-3}$ | -9815 | -27,97 |
| 22 | Mistura | 60,00 | 120,0 | $6,866 \cdot 10^{-2}$ | -8087 | -0,4854 |
| 23 | Mistura | 60,00 | 110,0 | $7,238 \cdot 10^{-2}$ | -8176 | -1,880 |
| 24 | H ₃ PO ₄ | 60,00 | 110,0 | $4,764 \cdot 10^{-3}$ | -2615 | -6,286 |
| 25 | Mistura | 60,00 | 110,0 | $7,715 \cdot 10^{-2}$ | -7979 | -1,026 |
| 26 | Na ₃ PO ₄ | 60,00 | 110,0 | $8,009 \cdot 10^{-3}$ | -5024 | -13,44 |
| 27 | Metanol+água | 60,00 | 110,0 | $6,914 \cdot 10^{-2}$ | -8321 | 0,3867 |

Tabela 9 - Propriedades termodinâmicas das correntes do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando um sistema de geração de vapor convencional

(conclusão)

| Ponto | Fluido | T [°C] | P [kPa] | m [kg/s] | h [kJ/kg] | s [kJ/kg·K] |
|-------|-------------------------------|-----------|------------|-----------------------|--------------|----------------|
| 28 | Metanol (97%) | 43,25 | 40,00 | $2,450 \cdot 10^{-3}$ | -7654 | 1,681 |
| 29 | Metanol (97%) | 43,28 | 100,0 | $2,450 \cdot 10^{-3}$ | -7654 | 1,913 |
| 30 | Glicerol(87,14%)+água(12,86%) | 110,5 | 50,00 | $6,669 \cdot 10^{-2}$ | -8202 | 0,9481 |
| 31 | Glicerol(87,14%)+água(12,86%) | 110,5 | 50,00 | $6,669 \cdot 10^{-2}$ | -8202 | 1,004 |
| 32 | Glicerol(87,14%)+água(12,86%) | 110,5 | 101,325 | $5,915 \cdot 10^{-2}$ | -8579 | 0,8235 |
| 34 | Gás de síntese | 727,0 | 101,325 | 0,1122 | -7691 | 13,05 |
| 35 | Gás de síntese | 200,0 | 101,325 | 0,1122 | -8893 | 11,36 |
| 37 | Gás de síntese | 200,0 | 101,325 | 0,1122 | -9166 | 11,02 |
| 38 | Vapor de água | 727,0 | 101,325 | $5,307 \cdot 10^{-2}$ | -11970 | 12,09 |
| 40 | Glicerol(87,14%)+água(12,86%) | 110,5 | 101,325 | $7,542 \cdot 10^{-3}$ | -8579 | 0,8235 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

A Tabela 11 apresenta as potências requeridas pelos processos de produção de biodiesel e hidrogênio para esse caso.

Tabela 11 - Requisitos de potência dos processos de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de geração de vapor convencional

| Equipamentos | W [kW] | Equipamentos | W [kW] | Equipamentos | W [kW] | Equipamentos | W [kW] | |
|--------------|----------------------------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|-------|
| | W01 $32,51 \cdot 10^{-3}$ | E03 | -85,10 | | | R01 | 224,8 | |
| | W02 0,2526 | E06 | 0,9029 | A01 | 35,31 | R02 | 49,60 | |
| Bombas | W04 $40,90 \cdot 10^{-3}$ | E07 | -11,25 | A02 | 266,8 | Resfriamento | R03 | 453,9 |
| | W05 0,1690 | E08 | 0 | A03 | 659,5 | | R04 | 8,733 |
| | W09 $0,2595 \cdot 10^{-3}$ | E11 | 279,8 | A04 | 18,31 | R05 | 134,8 | |
| | W10 $5,176 \cdot 10^{-3}$ | E12 | -30,60 | | | | | |

Fonte: Elaboração do próprio autor

3.3.2 Resultados da simulação do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação

A Tabela 12 mostra as vazões mássicas e propriedades termodinâmicas simuladas também no Aspen HYSYS V8.4®, das diferentes correntes do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação.

Tabela 12 - Propriedades termodinâmicas das correntes do processo de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação

| Ponto | Fluido | T [°C] | P [kPa] | m [kg/s] | h [kJ/kg] | s [kJ/kg·K] |
|-------|---------------------------------|-----------|------------|-----------------------|--------------|----------------|
| 1 | Metanol | 25,00 | 101,325 | $6,226 \cdot 10^{-2}$ | -7473 | 1,457 |
| 2 | NaOH | 25,00 | 101,325 | $5,833 \cdot 10^{-3}$ | -9912 | -31,13 |
| 3 | Metanol+NaOH | 25,66 | 101,325 | $7,054 \cdot 10^{-2}$ | -7681 | -1,152 |
| 4 | Metanol+NaOH | 25,79 | 400,0 | $7,054 \cdot 10^{-2}$ | -7680 | -0,7978 |
| 5 | Metanol | 28,42 | 400,0 | $6,326 \cdot 10^{-2}$ | -7476 | 1,903 |
| 6 | Metanol+NaOH | 27,04 | 400,0 | 0,1338 | -7584 | 0,4895 |
| 7 | Óleo | 25,00 | 101,325 | 0,5833 | -1916 | 2,790 |
| 8 | Óleo | 25,26 | 400,0 | 0,5833 | -1916 | 2,805 |
| 9 | Óleo | 60,00 | 400,0 | 0,5833 | -1855 | 3,028 |
| 10 | Mistura | 60,00 | 400,0 | 0,7171 | -3043 | 1,612 |
| 11 | Metanol | 28,23 | 20,00 | $6,321 \cdot 10^{-2}$ | -7475 | 1,122 |
| 12 | Biodiesel+glicerol | 97,27 | 30,00 | 0,6539 | -2550 | 1,716 |
| 13 | Biodiesel+glicerol | 97,39 | 200,0 | 0,6539 | -2550 | 1,785 |
| 14 | Biodiesel+glicerol | 60,00 | 200,0 | 0,6539 | -2626 | 1,460 |
| 15 | Água | 25,00 | 100,0 | $6,111 \cdot 10^{-3}$ | -15810 | 0,3641 |
| 16 | Biodiesel+água | 59,19 | 110,0 | 0,5914 | -2128 | 1,659 |
| 17 | Biodiesel+água | 60,00 | 110,0 | 0,5876 | -2077 | 1,848 |
| 18 | Metanol+água | 209,2 | 10,00 | $5,345 \cdot 10^{-3}$ | -3197 | 4,574 |
| 19 | Biodiesel | 209,2 | 10,00 | 0,5529 | -1750 | 2,697 |
| 20 | Óleo | 396,9 | 20,00 | $2,942 \cdot 10^{-2}$ | -1053 | 4,755 |
| 21 | Glicerol(87,14%)+água(12,86%) | 60,00 | 110,0 | $3,723 \cdot 10^{-3}$ | -9815 | -27,97 |
| 22 | Mistura | 60,00 | 120,0 | $6,866 \cdot 10^{-2}$ | -8087 | -0,4854 |
| 23 | Mistura | 60,00 | 110,0 | $7,238 \cdot 10^{-2}$ | -8176 | -1,880 |
| 24 | H ₃ PO ₄ | 60,00 | 110,0 | $4,764 \cdot 10^{-3}$ | -2615 | -6,286 |
| 25 | Mistura | 60,00 | 110,0 | $7,715 \cdot 10^{-2}$ | -7979 | -1,026 |
| 26 | Na ₃ PO ₄ | 60,00 | 110,0 | $8,009 \cdot 10^{-3}$ | -5024 | -13,44 |
| 27 | Metanol+água | 60,00 | 110,0 | $6,914 \cdot 10^{-2}$ | -8321 | 0,3867 |
| 28 | Metanol (97%) | 43,25 | 40,00 | $2,450 \cdot 10^{-3}$ | -7654 | 1,681 |
| 29 | Metanol (97%) | 43,28 | 100,0 | $2,450 \cdot 10^{-3}$ | -7654 | 1,913 |
| 30 | Glicerol(87,14%)+água(12,86%) | 110,5 | 50,00 | $6,669 \cdot 10^{-2}$ | -8202 | 0,9481 |
| 31 | Glicerol(87,14%)+água(12,86%) | 110,5 | 50,00 | $6,669 \cdot 10^{-2}$ | -8202 | 1,004 |
| 32 | Glicerol(87,14%)+água(12,86%) | 110,5 | 101,325 | $6,038 \cdot 10^{-2}$ | -8579 | 0,8235 |
| 34 | Gás de síntese | 727,0 | 101,325 | 0,1146 | -7691 | 13,05 |
| 35 | Gás de síntese | 200,0 | 101,325 | 0,1146 | -8893 | 11,36 |
| 37 | Gás de síntese | 200,0 | 101,325 | 0,1146 | -9166 | 11,02 |
| 38 | Vapor de água | 727,0 | 101,325 | $5,418 \cdot 10^{-2}$ | -11970 | 12,09 |
| 40 | Glicerol(87,14%)+água(12,86%) | 110,5 | 101,325 | $6,309 \cdot 10^{-3}$ | -8579 | 0,8235 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

A Tabela 13 apresenta as potências requeridas pelos processos de produção de biodiesel e hidrogênio para esse caso.

Tabela 13 - Requisitos de potência dos processos de produção de biodiesel e hidrogênio associando sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação

| Equipamentos | W [kW] | Equipamentos | W [kW] | Equipamentos | W [kW] | Equipamentos | W [kW] | |
|--------------|----------------------------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|-------|
| | W01 $32,51 \cdot 10^{-3}$ | E03 | -85,10 | | | R01 | 224,8 | |
| | W02 0,2526 | E06 | 0,9029 | A01 | 35,31 | R02 | 49,60 | |
| Bombas | W04 $40,90 \cdot 10^{-3}$ | E07 | -11,25 | A02 | 266,8 | Resfriamento | R03 | 453,9 |
| | W05 0,1690 | E08 | 0 | A03 | 659,5 | | R04 | 8,733 |
| | W09 $0,2595 \cdot 10^{-3}$ | E11 | 285,7 | A04 | 18,31 | R05 | 137,6 | |
| | W10 $5,176 \cdot 10^{-3}$ | E12 | -31,24 | | | | | |

Fonte: Elaboração do próprio autor

3.3.3 Propriedades do biodiesel obtido

A vazão de biodiesel produzido é aproximadamente 1990 kg/h ou $2,25 \text{ m}^3/\text{h}$, valor que varia em função da qualidade do processo de purificação requerido para o biodiesel. A tabela 15 mostra os teores de metanol, glicerol e água no biodiesel produzido. Esses valores estão de acordo com o padrão da ASTM D6751-15c

Tabela 14 - Teores de metanol, glicerol e água do biodiesel obtido na simulação e valores padrão ASTM D6751 - 15c

| Parâmetro | Biodiesel obtido | ^a Valores máximos ASTM D6751 - 15c |
|-------------------|------------------------|---|
| Metanol [%massa] | 0,003919 | 0,20 |
| Glicerol [%massa] | $0,1884 \cdot 10^{-6}$ | 0,24 |
| Água [%volume] | 0,01632 | 0,05 |

Fonte: Elaboração do próprio autor, ^a ASTM D6751-15c (2010)

3.3.4 Composição química do glicerol obtido na simulação

A Tabela 15 mostra a composição química do glicerol obtido da purificação do metanol. Este apresenta uma pureza de 87,14% em massa, sendo o restante metanol (~0 %) e água (12,86 %).

Tabela 15 - Composição química do glicerol obtido na simulação

| Componente | Fração molar | Fração mássica | Vazão mássica[kg/h] |
|--------------|--------------|----------------|---------------------|
| Metanol | 0,0000 | 0,0000 | 0,0018 |
| Glicerol | 0,5699 | 0,8714 | 209,19 |
| Água | 0,4301 | 0,1286 | 30,88 |
| <i>Total</i> | 1,0000 | 1,0000 | 240,1 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

3.3.5 Composição química do gás de síntese obtido na simulação do reformador

A Tabela 16 mostra a composição química dos gases depois do processo de reforma a vapor, considerando a passagem dos gases no reformador (GBR-01) e no reator shift (ERV-01).

Com o sistema com geração de vapor convencional (caso 1) foi reformado 212,94 kg/h de glicerol obtendo 404 kg/h de gás de síntese, do qual pode-se obter 28,09 kg/h de hidrogênio. Com o emprego do sistema com cogeração (caso 2) é possível reformar 217,37 kg/h de glicerol, obtendo-se 412,4 kg/h de gás síntese, do qual pode-se obter 28,67 kg/h de hidrogênio. Nos dois observa-se uma produção média de 0,1319 kg de hidrogênio por kg de glicerol reformado.

Tabela 16 - Composição química dos gases de síntese na saída dos reformadores (reforma a vapor de glicerol)

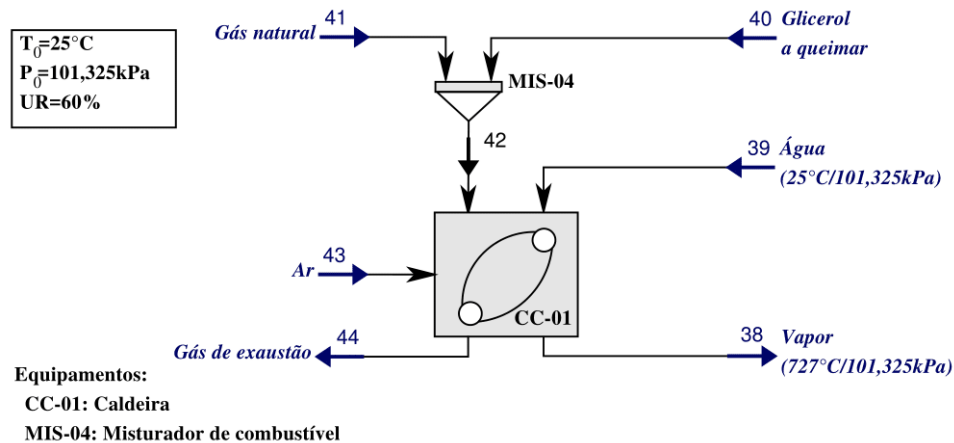
| Espécie | Formula | Fração molar [%] | | Fração mássica [%] | |
|---------------------|-----------------------|------------------|-------|--------------------|-------|
| | | Reformador | Shift | Reformador | Shift |
| Monóxido de carbono | <i>CO</i> | 10,67 | 0,23 | 19,36 | 0,41 |
| Dióxido de carbono | <i>CO₂</i> | 12,32 | 22,76 | 35,13 | 64,90 |
| Metano | <i>CH₄</i> | 0,10 | 0,10 | 0,11 | 0,11 |
| Água | <i>H₂O</i> | 34,11 | 23,67 | 39,81 | 27,63 |
| Hidrogênio | <i>H₂</i> | 42,80 | 53,25 | 5,59 | 0,695 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

4 ANÁLISE ENERGÉTICA DO SISTEMA DE GERAÇÃO DE VAPOR CONVENCIONAL (CASO 1)

Como já indicado no escopo desse trabalho, o sistema de geração de vapor convencional estudado consta de uma caldeira convencional onde é queimada uma mistura de gás natural e parte do glicerol do processo de produção de biodiesel. O vapor é gerado a 727 °C e 101,325 kPa e alimenta o reformador a vapor de glicerol. O sistema é analisado utilizando-se o software MATLAB®. A Figura 15 mostra o esquema do sistema de geração de vapor convencional.

Figura 15- Esquema do sistema de geração de vapor convencional



Fonte: Elaboração do próprio autor

4.1 PODER CALORÍFICO INFERIOR DA MISTURA DE GÁS NATURAL E GLICEROL

4.1.1 Poder calorífico inferior do glicerol

O poder calorífico inferior do glicerol foi calculado seguindo a metodologia da entalpia de combustão apresentada por Çengel e Boles (2012). A composição química do glicerol obtido foi apresentada na Tabela 15. O poder calorífico inferior do glicerol é 13.673 kJ/kg.

4.1.2 Poder calorífico inferior do gás natural

O poder calorífico inferior do gás natural foi calculado seguindo também a metodologia apresentada por Çengel e Boles (2012). A Tabela 17 apresenta a composição química do gás natural utilizado, segundo a COMGAS (2016). O poder calorífico inferior em base mássica com base na composição apresentada é de 47.059 kJ/kg.

Tabela 17 - Composição química do gás natural das regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do Brasil

| Componentes | Formula | % Volumétrica |
|--------------------|-------------|---------------|
| Metano | CH_4 | 88,683 |
| Etano | C_2H_6 | 5,844 |
| Propano | C_3H_8 | 2,339 |
| Butano | C_4H_{10} | 0,771 |
| Pentano | C_5H_{12} | 0,128 |
| Hexano | C_6H_{14} | 0,025 |
| Nitrogênio | N_2 | 0,594 |
| Dióxido de carbono | CO_2 | 1,616 |

Fonte: COMGAS (2016)

O poder calorífico inferior em base volumétrica do gás natural é calculado multiplicando-se o poder calorífico inferior em base mássica pela massa específica do gás natural. A título de simplificação, para o cálculo da massa específica do gás natural, adotou-se este como gás ideal, sem prejuízo de resultado. O cálculo inicia-se a partir da lei de pressões parciais, conforme equação (3).

$$P_{GN} = \sum_{i=1}^{n_{GN}} n_i \cdot \frac{R \cdot T_{GN}}{V_{GN}} \quad (3)$$

Explicitando o valor de V_{GN} (Volume do gás natural) e multiplicando os dois membros da equação 3, pela massa do gás natural, tem-se:

$$\left(\frac{1}{V_{GN}}\right) \cdot m_{GN} = \left(\frac{P_{GN}}{\sum_{i=1}^{n_{GN}} n_i \cdot R \cdot T_{GN}}\right) \cdot m_{GN} \quad (4)$$

$$\rho_{GN} = \frac{m_{GN}}{V_{GN}} = \frac{P_{GN} \cdot m_{GN}}{\sum_{i=1}^{n_{GN}} n_i \cdot R \cdot T_{GN}} \quad (5)$$

$$m_{GN} = \sum_{i=1}^{n_{GN}} n_i \cdot M_i \quad (6)$$

Onde:

m_{GN} : Massa total do gás natural, [kg].

M_i : Massa molar do componente i do gás natural, [kg/kmol].

n_{GN} : Número de componentes no gás natural.

n_i : Número de moles do componente i do gás natural, [kmol].

P_{GN} : Pressão do gás natural, [kPa].

R : Constante universal do gás perfeito, [kJ/kmol·K]. 8,3145kJ/kmol·K.

T_{GN} : Temperatura do gás natural, [K].

V_{GN} : Volume ocupado pelo gás natural, [m³].

ρ_{GN} : Massa específica do gás natural, [kg/m³].

Considerando as condições normais de temperatura e pressão (273,15 K e 101,325 kPa) e utilizando a composição química do gás natural apresentada na Tabela 17, tem uma massa específica de 0,7601 kg/Nm³ e um poder calorífico inferior em base volumétrica de 35.770 kJ/Nm³, resultados satisfatórios e bem próximo de dados reais.

4.1.3 Poder calorífico inferior da mistura de gás natural e glicerol

Queirós, Costa e Carvalho (2013) estudaram a combustão conjunta de glicerol e gás natural e recomendam uma porcentagem energética na queima de 35% (fração energética de glicerol) do primeiro e 65% do segundo. Para estabelecer as proporções mássicas de glicerol e de gás natural usa-se a potência térmica fornecida pelos mesmos, conforme equações 7 a 18.

$$x_{gli@ener} \cdot \dot{W}_{GN+Gli} = PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{gli} \quad (7)$$

$$\dot{W}_{GN+Gli} = \frac{PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{gli}}{x_{gli@ener}} \quad (8)$$

$$(1 - x_{gli@ener}) \cdot \dot{W}_{GN+Gli} = PCI_{GN} \cdot \dot{m}_{GN} \quad (9)$$

$$\dot{W}_{GN+Gli} = \frac{PCI_{GN} \cdot \dot{m}_{GN}}{(1 - x_{gli@ener})} \quad (10)$$

Substituindo a equação (8) na equação (10) encontramos a relação de massa de glicerol e de gás natural:

$$\frac{PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{gli}}{x_{gli@ener}} = \frac{PCI_{GN} \cdot \dot{m}_{GN}}{1 - x_{gli@ener}} \quad (11)$$

$$r_{m_{gli}/m_{GN}} = \frac{\dot{m}_{gli}}{\dot{m}_{GN}} = \frac{PCI_{GN} \cdot x_{gli@ener}}{PCI_{gli} \cdot (1 - x_{gli@ener})} \quad (12)$$

Para encontrar a fração mássica de gás natural na mistura foi utilizada a equação (13).

$$\dot{m}_{GN} = x_{GN@mass} \cdot (\dot{m}_{gli} + \dot{m}_{GN}) \quad (13)$$

Isolando a fração mássica de gás natural tem-se:

$$x_{GN@mass} = \frac{\dot{m}_{GN}}{\dot{m}_{gli} + \dot{m}_{GN}} = \frac{\frac{\dot{m}_{GN}}{\dot{m}_{GN}}}{\frac{\dot{m}_{gli} + \dot{m}_{GN}}{\dot{m}_{GN}}} = \frac{1}{\frac{\dot{m}_{gli}}{\dot{m}_{GN}} + \frac{\dot{m}_{GN}}{\dot{m}_{GN}}} \quad (14)$$

$$x_{GN@mass} = \frac{1}{r_{m_{gli}/m_{GN}} + 1} \quad (15)$$

A fração mássica de glicerol na mistura pode ser determinada através da equação (16).

$$\dot{m}_{gli} = x_{gli@mass} \cdot (\dot{m}_{gli} + \dot{m}_{GN}) \quad (16)$$

Isolando a fração mássica de glicerol tem-se.

$$x_{gli@mass} = \frac{\dot{m}_{gli}}{\dot{m}_{gli} + \dot{m}_{GN}} = \frac{\frac{\dot{m}_{gli}}{\dot{m}_{gli}}}{\frac{\dot{m}_{gli} + \dot{m}_{GN}}{\dot{m}_{gli}}} = \frac{1}{\frac{\dot{m}_{gli}}{\dot{m}_{gli}} + \frac{\dot{m}_{GN}}{\dot{m}_{gli}}} \quad (17)$$

$$x_{gli@mass} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_{m_{gli}/m_{GN}}}} \quad (18)$$

Onde:

\dot{m}_{gli} : Vazão mássica de glicerol, [kg/s].

\dot{m}_{GN} : Vazão mássica de gás natural, [kg/s].

PCI_{gli} : Poder calorífico inferior do glicerol, [kJ/kg].

PCI_{GN} : Poder calorífico inferior do gás natural, [kJ/kg].

$r_{m_{gli}/m_{GN}}$: Relação da massa do glicerol e a massa do gás natural, [kg_{gli} /kg_{GN}].

\dot{W}_{GN+Gli} : Potência suprida pela mistura de gás natural e glicerol, [kW].

$x_{gli@ener}$: Fração energética do glicerol na mistura de gás natural e glicerol.

$x_{gli@mass}$: Fração mássica do glicerol na mistura de gás natural e glicerol.

$x_{GN@mass}$: Fração mássica do gás natural na mistura de gás natural e glicerol.

Substituindo o poder calorífico inferior do gás natural, o poder calorífico inferior do glicerol e a fração energética do glicerol na mistura, na equação (12), obtém-se a relação de massa de glicerol e massa de gás natural, $1,8533kg_{gli}/kg_{GN}$, e as frações mássicas de glicerol e de gás natural de $0,6495$ e $0,3505$, respectivamente.

Para estabelecer o poder calorífico inferior da mistura de gás natural e glicerol pode-se utilizar a equação (19).

$$PCI_{mistura} \cdot (\dot{m}_{gli} + \dot{m}_{GN}) = PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{gli} + PCI_{GN} \cdot \dot{m}_{GN} \quad (19)$$

Isolando o poder calorífico inferior da mistura do gás natural e glicerol, e dividindo pela vazão mássica de gás natural tem-se:

$$PCI_{mistura} = \frac{PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{gli} + PCI_{GN} \cdot \dot{m}_{GN}}{\dot{m}_{GN}} \quad (20)$$

$$PCI_{mistura} = \frac{\frac{PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{gli}}{\dot{m}_{GN}} + \frac{PCI_{GN} \cdot \dot{m}_{GN}}{\dot{m}_{GN}}}{\frac{\dot{m}_{gli}}{\dot{m}_{GN}} + \frac{\dot{m}_{GN}}{\dot{m}_{GN}}} \quad (21)$$

$$PCI_{mistura} = \frac{PCI_{gli} \cdot r_{m_{gli}/m_{GN}} + PCI_{GN}}{r_{m_{gli}/m_{GN}} + 1} \quad (22)$$

Onde:

PCI_{gli} : Poder calorífico inferior do glicerol, [kJ/kg].

PCI_{GN} : Poder calorífico inferior do gás natural, [kJ/kg].

$PCI_{mistura}$: Poder calorífico inferior da mistura de gás natural e glicerol, [kJ/kg].

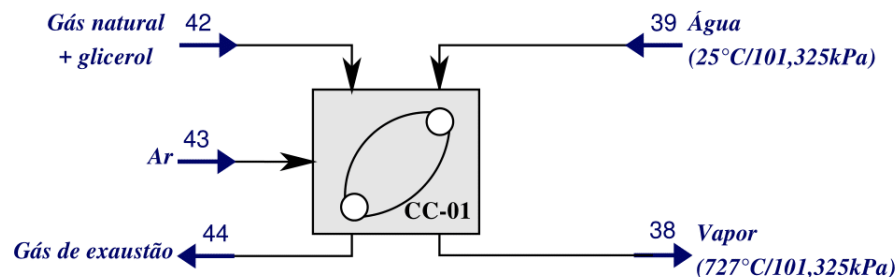
$r_{m_{gli}/m_{GN}}$: Relação da massa do glicerol e a massa do gás natural, [kg_{gli}/kg_{GN}].

Com esses valores na equação (22), obtém-se que o poder calorífico inferior da mistura de gás natural e glicerol é 25.374 kJ/kg.

4.2 VOLUME DE CONTROLE DA CALDEIRA (CC-01)

A Figura 16 mostra o volume de controle da caldeira. O balanço energético permite a determinação da vazão mássica mistura de combustível a ser queimada, conforme equação (23). De acordo com Patzer et al. (2007) o rendimento da caldeira para a queima de misturas de glicerol é aproximadamente 0,7 (70%).

Figura 16 - Volume de controle da caldeira



Fonte: Elaboração do próprio autor

$$\dot{m}_{42} = \frac{(h_{38} - h_{39}) \cdot \dot{m}_{39}}{PCI_{mistura} \cdot \eta_{cal@ger}} \quad (23)$$

Onde:

h_{38} : Entalpia do vapor na saída da caldeira, [kJ/kg].

h_{39} : Entalpia da água na entrada da caldeira, [kJ/kg].

\dot{m}_{39} : Vazão mássica de vapor produzido na caldeira, [kg/s].

\dot{m}_{42} : Vazão mássica da mistura de combustível (mistura de gás natural e glicerol), [kg/s].

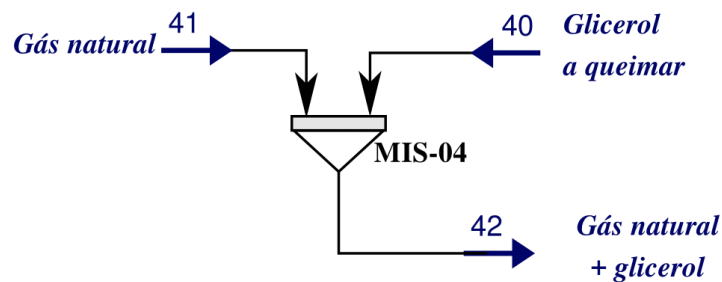
$PCI_{mistura}$: Poder calorífico inferior da mistura de gás natural e glicerol, [kJ/kg].

$\eta_{cal@ger}$: Rendimento da caldeira.

4.3 VOLUME DE CONTROLE DO MISTURADOR DE GÁS NATURAL E GLICEROL (MIS-04)

A Figura 17 mostra o volume de controle de uma unidade fictícia (misturador de gás natural e glicerol) que permite os cálculos das vazões de gás natural e glicerol. O balanço de massa é feito para estabelecer as vazões mássicas de gás natural e glicerol no queimador. As vazões mássicas podem ser determinadas com o uso das equações (24) e (25). A vazão volumétrica do gás natural é calculada através da equação (26).

Figura 17 - Volume de controle do misturador de gás natural e glicerol



Fonte: Elaboração do próprio autor

$$\dot{m}_{40} = \dot{m}_{42} \cdot x_{gli@mass} \quad (24)$$

$$\dot{m}_{41} = \dot{m}_{42} \cdot x_{GN@mass} \quad (25)$$

$$\dot{m}_{41@vol} = \frac{\dot{m}_{41}}{\rho_{GN}} \quad (26)$$

Onde:

\dot{m}_{40} : Vazão mássica de glicerol a ser queimado, [kg/s].

\dot{m}_{41} : Vazão mássica de gás natural a ser queimado, [kg/s].

$\dot{m}_{41@vol}$: Vazão volumétrica do gás natural a ser queimado, [Nm³/s].

\dot{m}_{42} : Vazão mássica da mistura de combustível (mistura de gás natural e glicerol), [kg/s].

$x_{gli@mass}$: Fração mássica do glicerol na mistura de gás natural e glicerol.

$x_{GN@mass}$: Fração mássica do gás natural na mistura de gás natural e glicerol.

ρ_{GN} : Massa específica do gás natural, [kg/Nm³].

4.4 BALANÇO ESTEQUIOMÉTRICO DA REAÇÃO DE COMBUSTÃO NA CALDEIRA

O balanço estequiométrico da reação de combustão na caldeira é realizado para estabelecer as vazões mássicas de ar e gases de escape na caldeira. Inicialmente são calculados os fluxos molares do combustível a serem queimados. Em seguida, é estabelecida a composição química do ar, e por fim, é realizado o balanço estequiométrico da combustão.

4.4.1 Fluxos molares do combustível a queimar

Os fluxos molares dos compostos químicos do gás natural e glicerol a serem queimados podem ser determinados através da equação (27). Os resultados são apresentados na Tabela 18.

$$\dot{M}ol = \frac{\dot{m}_{comb}}{M_{comb}} \cdot x_{mol@comb} \quad (27)$$

Onde:

\dot{m}_{comb} : Vazão mássica de combustível a queimar, [kg/s].

M_{comb} : Massa molar do combustível a queimar, [kg/kmol].

$\dot{M}ol$: Fluxo molar do componente químico, [kmol/s].

$x_{mol@comb}$: Fração molar do componente químico.

Tabela 18 - Fluxos molares de glicerol e gás natural a queimar no sistema de geração de vapor convencional

| Combustível | Composto | %mol/mol | Fluxo molar [kmol/s] |
|-------------|--------------------|----------|------------------------|
| Glicerol | Glicerol | 56,99 | $7,1360 \cdot 10^{-5}$ |
| | Água | 43,01 | $5,3855 \cdot 10^{-5}$ |
| Gás natural | Metano | 88,683 | $1,9557 \cdot 10^{-4}$ |
| | Etano | 5,844 | $1,2887 \cdot 10^{-5}$ |
| | Propano | 2,339 | $5,1580 \cdot 10^{-6}$ |
| | Butano | 0,771 | $1,7002 \cdot 10^{-6}$ |
| | Pentano | 0,128 | $2,8227 \cdot 10^{-7}$ |
| | Hexano | 0,025 | $5,5130 \cdot 10^{-8}$ |
| | Nitrogênio | 0,594 | $1,3099 \cdot 10^{-6}$ |
| | Dióxido de carbono | 1,616 | $3,5636 \cdot 10^{-6}$ |

Fonte: Elaboração do próprio autor

4.4.2 Composição química do ar para a combustão

De acordo com Çengel e Boles (2012), em base molar ou volumétrica, o ar seco é composto por 20,9 % de oxigênio, 78,1 % de nitrogênio, e 0,9 % de argônio e outros gases. Na combustão, o argônio pode ser considerado como nitrogênio e os outros gases são desconsiderados. Assim, o ar seco pode ser considerado com composição de aproximadamente 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio.

A quantidade de água presente no ar depende de sua umidade relativa. Essa depende da pressão parcial do ar:

$$P_{v,ar} = \frac{\phi_{ar}}{100\%} \cdot P_{sat@25^{\circ}C} \quad (28)$$

A fração molar de vapor de água no ar atmosférico pode ser determinada por:

$$N_{v,ar} = \frac{P_{v,ar}}{P_{atm}} \quad (29)$$

Onde:

$N_{v,ar}$: Fração molar de vapor de água no ar.

P_{atm} : Pressão atmosférica, [kPa].

$P_{sat@25^{\circ}C}$: Pressão de saturação do vapor de água a 25 °C, [kPa].

$P_{v,ar}$: Pressão parcial do vapor de água no ar atmosférico, [kPa].

ϕ_{ar} : Umidade relativa do ar, [%].

A pressão de saturação do vapor de água a 25 °C é 3,1697 kPa. A pressão parcial do vapor de água no ar com 60%UR é 1,9018 kPa, o que indica uma fração molar de vapor de água no ar atmosférico de 1,877 %, sendo a fração molar de O₂ de 20,61 % e a fração molar de N₂ de 77,92 %, conforme Tabela 18.

Tabela 19 - Composição química do ar para a combustão com 60%UR

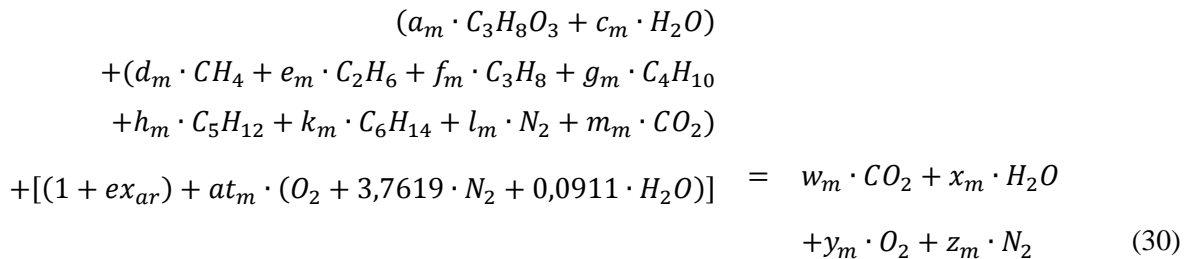
| Composto | % mol/mol | Normalizado [kmol] |
|------------------|------------------|--------------------|
| H ₂ O | 1,877 | 0,0911 |
| O ₂ | 98,123% · 0,21 = | 20,61 |
| N ₂ | 98,123% · 0,79 = | 77,52 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

4.4.3 Balanço estequiométrico da combustão de gás natural e glicerol

De acordo com Queirós, Costa e Carvalho (2013), na combustão de glicerol com gás natural, produzem gases de escape com presença de CO (190 ppm_{vol}), NO_x (10 ppm_{vol}) e hidrocarbonetos não queimados (2 ppm_{vol}). Estes compostos representam aproximadamente 0,02% do volume total dos gases de escape. Portanto no balanço estequiométrico estes compostos podem ser desprezados e a reação de combustão é considerada completa.

A combustão ocorre com excesso de ar de 5% (QUEIRÓS; COSTA; CARVALHO, 2013). O balanço estequiométrico da combustão ocorre segundo a equação (30). O sistema de equações do balanço estequiométrico pode ser representado em forma matricial segundo a equação (31).



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & -(1 + ex_{ar}) \cdot (2 \cdot 0,0911) \\ 2 & 1 & 2 & 0 & -(1 + ex_{ar}) \cdot (2 + 0,0911) \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -ex_{ar} \\ 0 & 0 & 0 & 2 & -(1 + ex_{ar}) \cdot (2 \cdot 3,7619) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} w_m \\ x_m \\ y_m \\ z_m \\ at_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 \cdot a_m + d_m + 2 \cdot e_m + 3 \cdot f_m + 4 \cdot g_m + 5 \cdot h_m + 6 \cdot k_m + m_m \\ 8 \cdot a_m + 2 \cdot c_m + 4 \cdot d_m + 6 \cdot e_m + 8 \cdot f_m + 10 \cdot g_m + 12 \cdot h_m + 14 \cdot k_m \\ 3 \cdot a_m + c_m + 2 \cdot m_m \\ 0 \\ 2 \cdot l_m \end{bmatrix} \quad (31)$$

Onde:

a_m : Fluxo molar de glicerol no glicerol ($C_3H_8O_3$), [kmol/s].

at_m : Fluxo molar de ar teórico da combustão, [kmol/s].

c_m : Fluxo molar de água no glicerol (H_2O), [kmol/s].

d_m : Fluxo molar de metano no gás natural (CH_4), [kmol/s].

e_m : Fluxo molar de etano no gás natural (C_2H_6), [kmol/s].

ex_{ar} : Excesso de ar na combustão.

f_m : Fluxo molar de propano no gás natural (C_3H_8), [kmol/s].

g_m : Fluxo molar de butano no gás natural (C_4H_{10}), [kmol/s].

h_m : Fluxo molar de pentano no gás natural (C_5H_{12}), [kmol/s].

k_m : Fluxo molar de hexano no gás natural (C_6H_{14}), [kmol/s].

l_m : Fluxo molar de nitrogênio no gás natural (N_2), [kmol/s].

m_m : Fluxo molar de dióxido de carbono no gás natural (CO_2), [kmol/s].

w_m : Fluxo molar de dióxido de carbono no gás de exaustão (CO_2), [kmol/s].

x_m : Fluxo molar de água no gás de exaustão (H_2O), [kmol/s].

y_m : Fluxo molar de oxigênio no gás de exaustão (O_2), [kmol/s].

z_m : Fluxo molar de nitrogênio no gás de exaustão (N_2), [kmol/s].

A Tabela 20 mostra as soluções do sistema de equações do balanço estequiométrico. As soluções representam os fluxos molares dos compostos químicos dos gases de escape da caldeira convencional.

Tabela 20 - Fluxos molares dos compostos do gás de escape da caldeira no sistema com geração de vapor

| Variável | Composto | Formula | Fluxo molar [kmol/s] |
|----------|--------------------|---------|------------------------|
| w_m | Dióxido de carbono | CO_2 | $4,6300 \cdot 10^{-4}$ |
| x_m | Água | H_2O | $8,6970 \cdot 10^{-4}$ |
| y_m | Oxigeno | O_2 | $3,6281 \cdot 10^{-5}$ |
| z_m | Nitrogênio | N_2 | 0,0029 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

4.5 VAZÕES MÁSSICAS DOS GASES DE ESCAPE E AR NA CALDEIRA

4.5.1 Vazão mássica dos gases de escape

A vazão mássica dos gases de escape é calculada através da equação (32). A vazão depende dos fluxos molares dos compostos químicos dos gases apresentado na seção anterior.

$$\dot{m}_{44} = \sum (x_{mol} \cdot M_{mol}) \quad (32)$$

Onde:

\dot{m}_{44} : Vazão mássica de gás de escape da caldeira, [kg/s].

M_{mol} : Massa molar dos compostos do gás de escape, [kg/kmol].

x_{mol} : Fluxo molar dos componentes do gás de escape, [kmol/s].

4.5.2 Vazão mássica de ar necessário para a combustão

A vazão mássica de ar necessária na caldeira é calculada através da equação (33).

$$\dot{m}_{43} = \dot{m}_{44} - \dot{m}_{42} \quad (33)$$

Onde:

\dot{m}_{42} : Vazão mássica da mistura de combustível (mistura de gás natural e glicerol), [kg/s].

\dot{m}_{43} : Vazão mássica de ar na caldeira, [kg/s].

\dot{m}_{44} : Vazão mássica de gás de escape da caldeira, [kg/s].

4.6 RESUMO DA ANÁLISE ENERGÉTICA DO SISTEMA DE GERAÇÃO DE VAPOR CONVENCIONAL

A Tabela 21 apresenta as propriedades termodinâmicas do sistema de geração de vapor convencional calculadas neste capítulo.

Tabela 21 - Propriedades termodinâmicas do sistema de geração de vapor

| Ponto | Fluido | T [°C] | P [kPa] | \dot{m} [kg/s] | \dot{m}_{vol} [Nm ³ /s] | h [kJ/kg] | s [kJ/kg·K] |
|-------|------------------------|-----------|------------|---------------------|---|--------------|----------------|
| 38 | Vapor de água | 727 | 101,325 | 0,0531 | - | 3991,0 | 9,3988 |
| 39 | Água | 25 | 101,325 | 0,0531 | - | 104,93 | 0,3672 |
| 40 | Glicerol | 110,5 | 101,325 | 0,0075 | - | - | - |
| 41 | Gás natural | 25 | 101,325 | 0,0041 | 0,0054 | - | - |
| 42 | Glicerol + gás natural | - | 101,325 | 0,0116 | - | - | - |
| 43 | Ar | - | 101,325 | 0,1059 | - | - | - |
| 44 | Gás de escape | - | 101,325 | 0,1175 | - | - | - |

Fonte: Elaboração do próprio autor

4.7 EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO ASSOCIANDO SISTEMA DE GERAÇÃO DE VAPOR CONVENCIONAL (CASO 1)

A eficiência da planta é calculada através da equação (34). Esta tem um valor de: 72,62%.

$$\eta_{\text{planta}} = \frac{E_{H_2} + E_{bio}}{E_{\acute{o}leo} + E_{metanol} + \dot{W}_{ele} + E_{GN}} \cdot 100\% \quad (34)$$

$$E_{bio} = PCI_{bio} \cdot \dot{m}_{19} \quad (35)$$

$$E_{GN} = PCI_{GN} \cdot \dot{m}_{41} \quad (36)$$

$$E_{H_2} = PCI_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2} \quad (37)$$

$$E_{metanol} = PCI_{metanol} \cdot \dot{m}_1 \quad (38)$$

$$E_{\acute{o}leo} = PCI_{\acute{o}leo} \cdot \dot{m}_7 \quad (39)$$

Onde:

E_{bio} : Potência armazenada no biodiesel produzido, [kW].

E_{GN} : Potência suprida pelo gás natural, [kW].

E_{H_2} : Potência armazenada no hidrogênio produzido, [kW].

$E_{metanol}$: Potência armazenada no metanol, [kW].

$E_{\acute{o}leo}$: Potência armazenada no óleo de soja, [kW].

\dot{m}_1 : Vazão mássica de metanol necessária, [kg/s].

\dot{m}_7 : Vazão mássica de óleo de soja necessária, [kg/s].

\dot{m}_{19} : Vazão mássica de biodiesel produzido, [kg/s].

\dot{m}_{41} : Vazão mássica de gás natural a ser queimado, [kg/s].

\dot{m}_{H_2} : Vazão mássica de hidrogênio produzido, [kg/s].

PCI_{bio} : Poder calorífico inferior do biodiesel, [kJ/kg]. Segundo Boloy (2014) é 33500kJ/kg.

PCI_{GN} : Poder calorífico inferior do gás natural, [kJ/kg].

PCI_{H_2} : Poder calorífico inferior do hidrogênio, [kJ/kg]. Segundo Villela e Silveira (2007) é 119.742,48kJ/kg.

$PCI_{metanol}$: Poder calorífico inferior do metanol, [kJ/kg]. Segundo Çengel e Boles (2012) é 19920kJ/kg.

$PCI_{\acute{o}leo}$: Poder calorífico inferior do óleo de soja, [kJ/kg]. Segundo Boloy (2014) é 39600kJ/kg.

\dot{W}_{ele} : Potencia elétrica requerida na planta de produção de biodiesel, [kW].

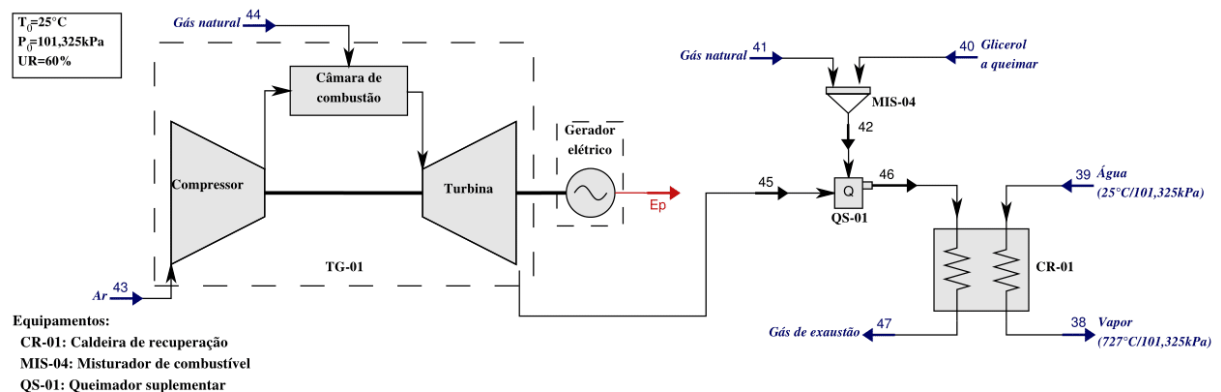
η_{planta} : Eficiência da planta de biodiesel e hidrogênio, [%].

5 ANÁLISE ENERGÉTICA DO SISTEMA DE COGERAÇÃO COM MICROTURBINA A GÁS E CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO (CASO 2)

O sistema de cogeração estudado opera em paridade térmica e consta de uma microturbina a gás que queima gás natural. Os gases de exaustão do sistema de microturbina a gás entram num queimador suplementar, onde são aquecidos pela queima de gás natural e parte do glicerol originado do processo de produção de biodiesel. Os gases originados no queimador suplementar entram na caldeira de recuperação onde é produzido o vapor de água ($727\text{ °C} / 101,325\text{ kPa}$), necessário ao processo de reforma a vapor do glicerol. Os gases na saída do queimador suplementar apresentam uma temperatura de 930 °C , valor mínimo necessário para incinerar a acroleína produzida na combustão do glicerol (CORONADO et al., 2014a). O sistema é analisado utilizando-se o software MATLAB®. A

Figura 18 mostra o esquema do sistema de cogeração com a microturbina a gás e caldeira de recuperação.

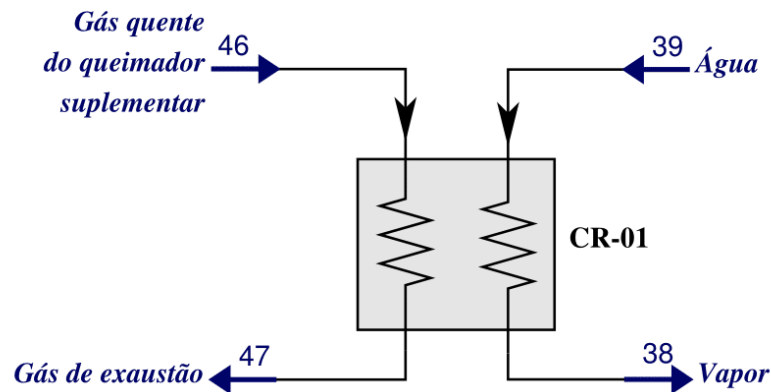
Figura 18- Esquema do sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação



5.1 SELEÇÃO DO SISTEMA DE MICROTURBINA A GÁS

A Figura 19 apresenta o volume de controle da caldeira de recuperação. O balanço energético na caldeira de recuperação permite determinar as curvas de paridade térmica do sistema de cogeração. O fluxo de gases de exaustão necessário na microturbina pode ser determinado conforme equação (40).

Figura 19 - Volume de controle da caldeira de recuperação



Fonte: Elaboração do próprio autor

$$\dot{m}_{46} = \frac{\dot{m}_{39} \cdot (h_{38} - h_{39})}{Cp_{\text{gás}} \cdot (T_{46} - T_{47}) \cdot \eta_{\text{CR}}} \quad (40)$$

Onde:

$Cp_{\text{gás}}$: Calor específico a pressão constante dos gases na saída do queimador suplementar, [kJ/kg·°C]. Com inicial de 1,055 kJ/kg·°C (ANTUNES, 1999), e valor final corrigido, de acordo com a composição de queima.

h_{38} : Entalpia do vapor na saída da caldeira, [kJ/kg].

h_{39} : Entalpia da água na entrada da caldeira, [kJ/kg].

\dot{m}_{39} : Vazão mássica de vapor produzido na caldeira, [kg/s].

\dot{m}_{46} : Vazão mássica dos gases na saída do queimador suplementar, [kg/s].

T_{46} : Temperatura dos gases na entrada da caldeira de recuperação, [°C]

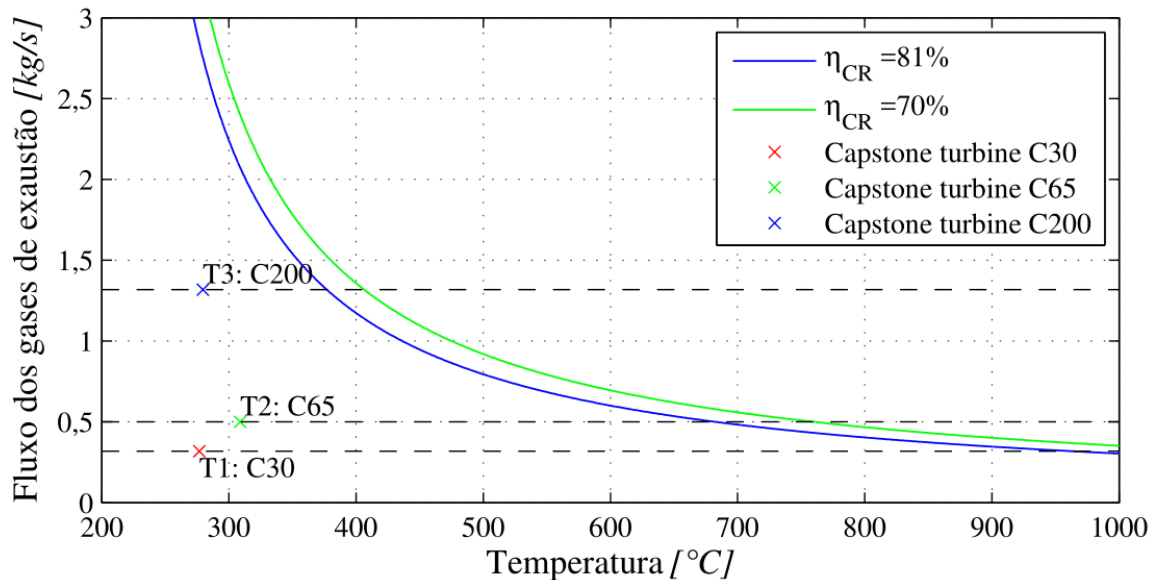
T_{47} : Temperatura dos gases de escape da caldeira de recuperação, [°C]. Considerado 190 °C, de acordo com Pawlak-Kruczek, Ostrycharczyk e Zgóra (2013).

η_{CR} : Rendimento da caldeira de recuperação operando com queima suplementar (gás natural + glicerol), 81% (ZWEBEK; PILIDIS, 2003) e 70% sem queima suplementar (ANTUNES, 1999).

Com a equação (40) tem as curvas de fluxo de gases de exaustão da microturbina a gás, para operando em paridade térmica, conforme Figura 20. Nesta figura são indicadas também

as microturbinas a gás comercialmente disponíveis e selecionadas nesse trabalho. A Tabela 22 apresenta as características das microturbinas selecionadas.

Figura 20 - Curvas da vazão dos gases de escape em função da temperatura de entrada dos gases de escape na caldeira de recuperação e 3 microturbinas escolhidas



Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 22 - Características das 3 microturbinas selecionadas para esse estudo

| Fabricante | Modelo | Relação pressões | Gases de exaustão | | HR [Btu/kWh] |
|------------------|--------|------------------|----------------------|------------------------|--------------|
| | | | Vazão mássica [kg/s] | Temperatura saída [°C] | |
| Capstone turbine | C30 | 4:0 | 0,317 | 276,67 | 13100 |
| Capstone turbine | C65 | 4:0 | 0,499 | 308,89 | 11800 |
| Capstone turbine | C200 | 4:0 | 1,315 | 279,44 | 10300 |

*Vazão mássica e temperatura dos gases de exaustão em condições de teste ISO: 15 °C, 1atm e 60%UR;
Fonte: Adaptado do Gas Turbine World 2014-15 Handbook de Pequot Publication (2015)

5.1.1 Parâmetros de operação das microturbinas selecionadas

Os parâmetros de operação das microturbinas selecionadas mudam em função das condições ambientais (temperatura, pressão e umidade relativa).

Segundo Capstone (2006), a temperatura ambiente influencia na performance da microturbina, alterando principalmente a potência elétrica gerada, o Heat Rate (HR), a temperatura de exaustão e o fluxo mássico de gases de exaustão.

De acordo ainda com Capstone (2006), a pressão ambiente influência na potência elétrica gerada na microturbina a gás, e a equação (41) deve ser utilizada para corrigir tal valor.

$$\dot{E}_p = \dot{W}_{TG@25^\circ C} \cdot F_H \quad (41)$$

Onde:

F_H : Fator de correção pela pressão local de operação da microturbina a gás.

\dot{E}_p : Potência elétrica produzida na microturbina a gás, [kW].

$\dot{W}_{TG@25^\circ C}$: Potência elétrica produzida na microturbina a gás a 25 °C e 1 atm, [kW].

Os efeitos da umidade relativa não são considerados pelo fabricante da microturbina, e no nosso caso foi considerado de 60%.

Tabela 23 - Parâmetros de funcionamento da microturbina C30 a 1 atm e temperatura de operação de 25 °C

| Parâmetros | C30 ^a | C65 ^b | C200 ^c |
|---|------------------|------------------|-------------------|
| Potência elétrica (\dot{W}_{tur}) [kW] | 27,40 | 62,10 | 196,40 |
| Temperatura dos gases de exaustão (T_{45}) [° C] | 282,78 | 320,83 | 294,67 |
| Vazão mássica dos gases de exaustão (\dot{m}_{45}) [kg/s] | 0,3000 | 0,4886 | 1,3273 |
| HR [BTU/kWh] | 13700 | 12200 | 10623 |
| Fator de correção pela pressão ambiente (F_H) | 1 | 1 | 1 |

Fonte:(CAPSTONE, 2006)^a, (CAPSTONE, 2008)^b, (CAPSTONE, 2009)^c

5.1.2 Vazões de combustível e de ar na microturbina

Vazão de gás natural na microturbina a gás

A vazão mássica de combustível requerido pela microturbina a gás é calculada pela equação (42), a partir da potência gerada, HR e Poder Calorífico Inferior do combustível queimado. A vazão volumétrica é determinada através da equação (43).

$$\dot{m}_{44} = \frac{\dot{E}_p \cdot HR \cdot \left(\frac{1,05506kJ}{BTU}\right)}{PCI_{GN} \cdot \left(\frac{3600s}{h}\right)} \quad (42)$$

$$\dot{m}_{44@vol} = \frac{\dot{m}_{44}}{\rho_{GN}} \quad (43)$$

Onde:

\dot{E}_p : Potência elétrica produzida na microturbina a gás, [kW].

HR : Heat Rate da microturbina a gás, [BTU/kWh].

\dot{m}_{44} : Vazão mássica de gás natural requerido na microturbina a gás, [kg/s].

$\dot{m}_{44@vol}$: Vazão volumétrica do gás natural requerido na microturbina a gás, [Nm³/s].

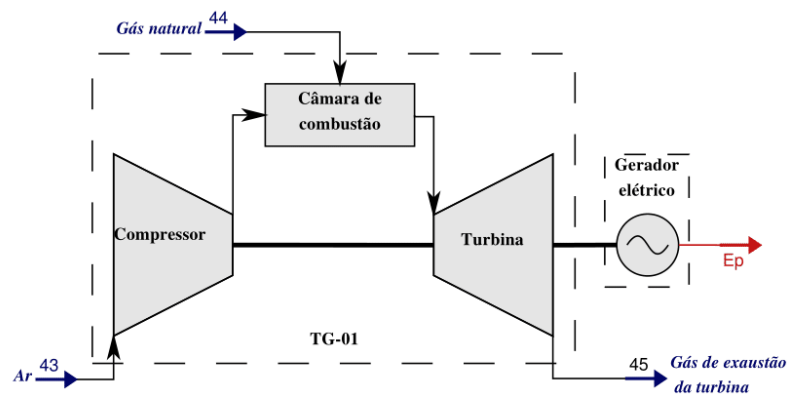
PCI_{GN} : Poder calorífico inferior do gás natural, [kJ/kg].

ρ_{GN} : Massa específica do gás natural, [kg/Nm³].

Vazão do ar na microturbina a gás

A Figura 21 apresenta o volume de controle da microturbina a gás. A vazão de ar requerido no sistema é determinada do balanço de massa, conforme equação (44).

Figura 21 - Volume de controle da microturbina a gás



Fonte: Elaboração do próprio autor

$$\dot{m}_{43} = \dot{m}_{45} - \dot{m}_{44} \quad (44)$$

Onde:

\dot{m}_{43} : Vazão mássica de ar na microturbina a gás, [kg/s].

\dot{m}_{44} : Vazão mássica de gás natural requerido na microturbina a gás, [kg/s].

\dot{m}_{45} : Vazão mássica dos gases de exaustão na microturbina a gás, [kg/s].

5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS GASES DE EXAUSTÃO DO SISTEMA DE MICROTURBINA A GÁS

A análise da composição química dos gases de exaustão da microturbina a gás permite estabelecer se os gases de exaustão contêm oxigênio suficiente para que ocorra a queima suplementar. Primeiro são estabelecidas as quantidades de CO e NOx gerados na operação da microturbina. Em seguida, são calculados os fluxos molares dos componentes químicos do gás natural e do ar na microturbina a gás. Por fim, é realizado o balanço estequiométrico da combustão de gás natural na microturbina a gás.

5.2.1 CO e NOx produzidos na operação na microturbina a gás

Segundo Darrow et al. (2015) a quantidade de CO e NOx produzidos na microturbina a gás é função na potência elétrica gerada e do tipo de combustível utilizado (Tabela 24). As vazões mássicas destes compostos foram calculadas pelas equações (45) e (46).

$$CO_{tur} = CO_{\dot{W}@tur} \cdot \dot{E}_p \cdot \left(\frac{1MW}{1000kW}\right) \cdot \left(\frac{1h}{3600s}\right) \quad (45)$$

$$NOx_{tur} = NOx_{\dot{W}@tur} \cdot \dot{E}_p \cdot \left(\frac{1MW}{1000kW}\right) \cdot \left(\frac{1h}{3600s}\right) \quad (46)$$

Onde:

CO_{tur} : Vazão mássica de CO produzido na microturbina a gás, [kg/s].

$CO_{\dot{W}@tur}$: CO produzido por unidade de energia gerada na microturbina a gás, [kg/MWh].

\dot{E}_p : Potência elétrica produzida na microturbina a gás, [kW].

NOx_{tur} : Vazão mássica de NOx produzida na microturbina a gás, [kg/s].

$NOx_{\dot{W}@tur}$: NOx produzido por unidade de energia gerada na microturbina a gás, [kg/MWh].

A Tabela 24 apresenta as vazões mássicas de CO e NOx produzidos nos sistemas de microturbina a gás selecionados e seu teor nos gases de exaustão. Pode-se observar que as

vazões dos componentes químicos representam menos que 0,0022% do total dos gases de exaustão, então estes não são levados em consideração para cálculos posteriores.

Tabela 24 - CO e NOx produzido nos sistemas de microturbina a gás estudados

| Parâmetros | | C30 | C65 | C200 |
|--|------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Vazão mássica dos gases de exaustão ($\dot{m}_{gás\ exa}$) [kg/s] | | 0,3000 | 0,4886 | 1,3273 |
| Potência elétrica (\dot{W}_{tur}) [kW] | | 27,40 | 62,10 | 196,40 |
| | | [kg/MWh] | 0,818 ^a | 0,109 ^a |
| Fluxo CO | [kg/s] | $6,2273 \cdot 10^{-6}$ | $1,8818 \cdot 10^{-6}$ | $4,9596 \cdot 10^{-6}$ |
| | $\dot{m}_{CO}/\dot{m}_{gás\ exa}$ | 0,000021 | 0,0000038 | 0,0000037 |
| | | [kg/MWh] | 0,222 | 0,077 |
| Fluxo NOx | [kg/s] | $1,6952 \cdot 10^{-6}$ | $1,3330 \cdot 10^{-6}$ | $3,4717 \cdot 10^{-6}$ |
| | $\dot{m}_{NOx}/\dot{m}_{gás\ exa}$ | 0,0000056 | 0,0000027 | 0,0000026 |

Fonte: Elaboração do próprio autor, (DARROW et al., 2015)^a

5.2.2 Fluxo molar de gás natural no sistema de microturbina a gás

Os fluxos molares dos compostos químicos do gás natural são estabelecidos pela equação (47).

$$\dot{M}ol = \frac{x_{mol@GN}}{M_{GN}} \cdot \dot{m}_{44} \quad (47)$$

Onde:

\dot{m}_{44} : Vazão mássica de gás natural requerido na microturbina a gás, [kg/s].

M_{GN} : Massa molar do gás natural, [kg/kmol].

$\dot{M}ol$: Fluxo molar do componente químico, [kmol/s].

$x_{mol@GN}$: Fração molar do componente químico do gás natural.

A Tabela 25 apresenta os fluxos molares.

Tabela 25 - Fluxos molares de ar e dos compostos do gás natural que entram na microturbina a gás do sistema com cogeração

| Fluido | Componentes | Fluxo molar [kmol/s] | | |
|-------------|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | C30 | C65 | C200 |
| Gás natural | Metano (CH ₄) | $1,1235 \cdot 10^{-4}$ | $2,2675 \cdot 10^{-4}$ | $6,2442 \cdot 10^{-4}$ |
| | Etano (C ₂ H ₆) | $7,4034 \cdot 10^{-6}$ | $1,4942 \cdot 10^{-5}$ | $4,1148 \cdot 10^{-5}$ |
| | Propano (C ₃ H ₈) | $2,9631 \cdot 10^{-6}$ | $5,9804 \cdot 10^{-6}$ | $1,6469 \cdot 10^{-5}$ |
| | Butano (C ₄ H ₁₀) | $9,7673 \cdot 10^{-7}$ | $1,9713 \cdot 10^{-6}$ | $5,4287 \cdot 10^{-6}$ |
| | Pentano (C ₅ H ₁₂) | $1,6216 \cdot 10^{-7}$ | $3,2727 \cdot 10^{-7}$ | $9,0126 \cdot 10^{-7}$ |
| | Hexano (C ₆ H ₁₄) | $3,1671 \cdot 10^{-8}$ | $6,3921 \cdot 10^{-8}$ | $1,7603 \cdot 10^{-7}$ |
| | Nitrogênio (N ₂) | $7,5250 \cdot 10^{-7}$ | $1,5188 \cdot 10^{-6}$ | $4,1824 \cdot 10^{-6}$ |
| | Dióxido de carbono (CO ₂) | $2,0472 \cdot 10^{-6}$ | $4,1318 \cdot 10^{-6}$ | $1,1378 \cdot 10^{-5}$ |
| Ar | $M_{O_2} + 3,7619 \cdot M_{N_2} + 0,0911 \cdot M_{H_2O}$ | 0,0021 | 0,0035 | 0,0095 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

5.2.3 Fluxo molar de ar que entra na microturbina a gás

O fluxo molar de ar que entra na microturbina é determinado pela equação (48), seu valor é apresentado na Tabela 25. A composição química do ar para a combustão é dada na seção 4.4.2.

$$p_m = \frac{\dot{m}_{43}}{M_{O_2} + 3,7619 \cdot M_{N_2} + 0,0911 \cdot M_{H_2O}} \quad (48)$$

Onde:

\dot{m}_{43} : Vazão mássica de ar na microturbina a gás, [kg/s].

M_{H_2O} : Massa molar da água (H₂O), [kg/kmol].

M_{N_2} : Massa molar do nitrogênio (N₂), [kg/kmol].

M_{O_2} : Massa molar do oxigênio (O₂), [kg/kmol].

p_m : Fluxo molar do ar no sistema de microturbina a gás, [kmol/s].

5.2.4 Balanço estequiométrico no sistema de microturbina a gás

O balanço estequiométrico da reação de combustão é mostrado na equação (49). Nessa reação o CO e NO_x produzidos são negligenciados e a combustão é considerada completa, conforme ao indicado na seção 5.2.1. O balanço estequiométrico é representado pela equação (50).

$$\begin{aligned}
&+(d_m \cdot CH_4 + e_m \cdot C_2H_6 + f_m \cdot C_3H_8 + g_m \cdot C_4H_{10} \\
&+h_m \cdot C_5H_{12} + k_m \cdot C_6H_{14} + l_m \cdot N_2 + m_m \cdot CO_2) \\
&+p_m \cdot (O_2 + 3,7619 \cdot N_2 + 0,0911 \cdot H_2O) = q_m \cdot CO_2 + r_m \cdot H_2O \\
&+s_m \cdot O_2 + t_m \cdot N_2 \quad (49)
\end{aligned}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} q_m \\ r_m \\ s_m \\ t_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_m + 2 \cdot e_m + 3 \cdot f_m + 4 \cdot g_m + 5 \cdot h_m + 6 \cdot k_m + m_m \\ 4 \cdot d_m + 6 \cdot e_m + 8 \cdot f_m + 10 \cdot g_m + 12 \cdot h_m + 14 \cdot k_m + (0,0911 \cdot 2) \cdot p_m \\ 2 \cdot m_m + (2 + 0,0911) \cdot p_m \\ 2 \cdot l_m + (2 + 3,7619) \cdot p_m \end{bmatrix} \quad (50)$$

Onde:

d_m : Fluxo molar de metano no gás natural (CH₄), [kmol/s].

e_m : Fluxo molar de etano no gás natural (C₂H₆), [kmol/s].

f_m : Fluxo molar de propano no gás natural (C₃H₈), [kmol/s].

g_m : Fluxo molar de butano no gás natural (C₄H₁₀), [kmol/s].

h_m : Fluxo molar de pentano no gás natural (C₅H₁₂), [kmol/s].

k_m : Fluxo molar de hexano no gás natural (C₆H₁₄), [kmol/s].

l_m : Fluxo molar de nitrogênio no gás natural (N₂), [kmol/s].

m_m : Fluxo molar de dióxido de carbono no gás natural (CO₂), [kmol/s].

p_m : Fluxo molar de ar para a combustão, [kmol/s].

q_m : Fluxo molar de dióxido de carbono no gás de exaustão (CO₂), [kmol/s].

r_m : Fluxo molar de água no gás de exaustão (H₂O), [kmol/s].

s_m : Fluxo molar de oxigênio no gás de exaustão (O₂), [kmol/s].

t_m : Fluxo molar de nitrogênio no gás de exaustão (N₂), [kmol/s].

A Tabela 26 mostra as soluções do sistema de equações do balanço estequiométrico, os quais representam os fluxos molares dos compostos químicos dos gases de exaustão da microturbina a gás.

5.2.5 Excesso de ar nos gases de exaustão do sistema de microturbina a gás

O excesso de ar na microturbina a gás é estabelecido pela equação (51). Os resultados são apresentados na Tabela 26.

$$ex_{ar} = \frac{s_m}{p_m - s_m} \cdot 100\% \quad (51)$$

Onde:

ex_{ar} : Excesso de ar na combustão, [%].

p_m : Fluxo molar de ar para a combustão, [kmol/s].

s_m : Fluxo molar de oxigênio no gás de exaustão (O₂), [kmol/s].

Tabela 26 - Fluxos molares dos gases de exaustão na saída do sistema de microturbina a gás

| Componentes | | Variável | C30 | C65 | C200 |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Fluxo molar [kmol/s] | Dióxido de carbono (CO ₂) | q_m | $1,4300 \cdot 10^{-4}$ | $2,8861 \cdot 10^{-4}$ | $7,9478 \cdot 10^{-4}$ |
| | Água (H ₂ O) | r_m | $4,5987 \cdot 10^{-4}$ | $8,5159 \cdot 10^{-4}$ | 0,0023 |
| | Oxigênio (O ₂) | s_m | 0,0019 | 0,0029 | 0,0079 |
| | Nitrogênio (N ₂) | t_m | 0,0081 | 0,0131 | 0,0356 |
| Excesso de ar | | ex_{ar} [%] | 683,24 | 530,90 | 522,21 |

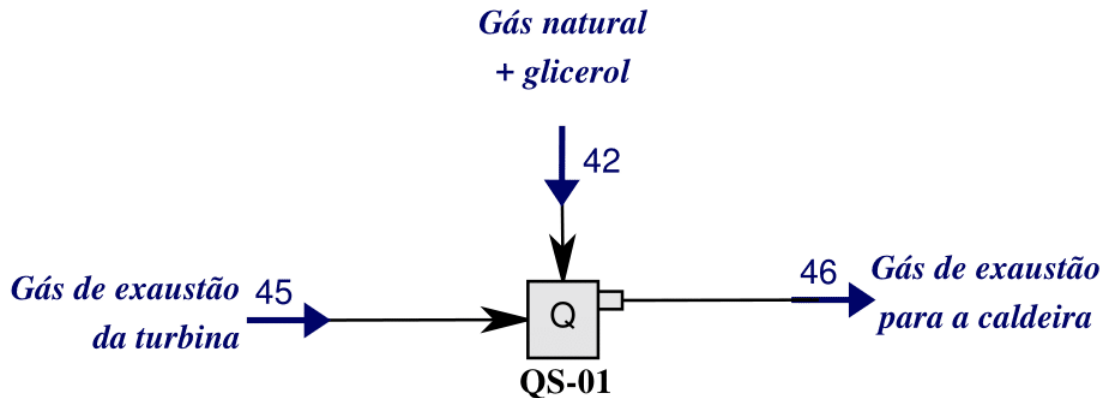
Fonte: Elaboração do próprio autor

5.3 VOLUME DE CONTROLE DO QUEIMADOR SUPLEMENTAR

O queimador suplementar aquece os gases de exaustão da microturbina a gás, até 930 °C. Esta é a temperatura mínima necessária para incinerar a acroleína produzida na combustão do glicerol (CORONADO et al., 2014a).

A Figura 22 apresenta o volume de controle do queimador suplementar que é considerado adiabático. Os gases de exaustão da microturbina a gás (45) são utilizados como ar para a queima do combustível suplementar (42). Da saída do queimador suplementar, os gases são direcionados para a caldeira de recuperação.

Figura 22 - Volume de controle do queimador suplementar



Fonte: Elaboração do próprio autor

A vazão mássica de combustível suplementar necessário e a composição química dos gases de escape na saída do queimador é estabelecida por meio do software de simulação química Aspen HYSYS V8.4®. Os resultados são mostrados na Tabela 27.

Tabela 27 - Fluxos molares dos compostos químicos do gás de escape no queimador suplementar

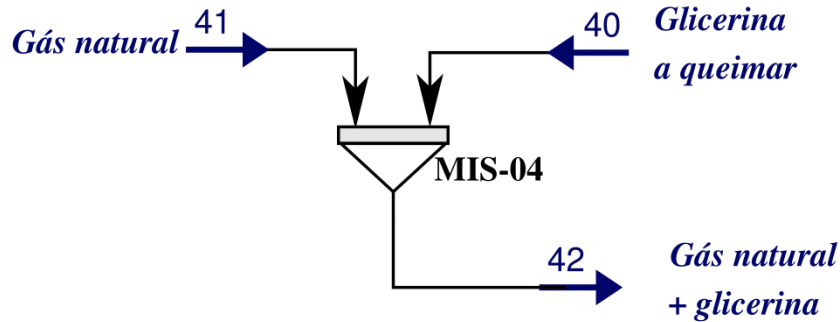
| Componentes | | C30 | C65 | C200 |
|--|---------------------------------------|------------------------|------------------------|--------|
| Fluxo molar [kmol/s] | Dióxido de carbono (CO ₂) | $5,3031 \cdot 10^{-4}$ | $8,8724 \cdot 10^{-4}$ | 0,0025 |
| | Água (H ₂ O) | 0,0011 | 0,0019 | 0,0053 |
| | Oxigênio (O ₂) | 0,0013 | 0,0020 | 0,0053 |
| | Nitrogênio (N ₂) | 0,0081 | 0,0131 | 0,0356 |
| Vazão de combustível suplementar (\dot{m}_{42}) [kg/s] | | 0,0097 | 0,0150 | 0,0424 |
| Vazão dos gases de exaustão da microturbina a gás (\dot{m}_{45}) [kg/s] | | 0,3000 | 0,4886 | 1,3273 |
| Vazão dos gases de escape do queimador suplementar (\dot{m}_{46}) [kg/s] | | 0,3097 | 0,5036 | 1,3697 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

5.4 VOLUME DE CONTROLE DO MISTURADOR DE GÁS NATURAL E GLICEROL (MIS-04)

A Figura 23 apresenta o volume de controle do misturador fictício de gás natural e glicerol, que colabora para a análise das vazões. O balanço de massa realizado permite estabelecer as vazões mássicas de gás natural e glicerol a serem queimadas, segundo as equações (52) e (53). A vazão volumétrica do gás natural é estabelecida pela equação (54).

Figura 23 - Volume de controle do misturador de gás natural e glicerol



Fonte: Elaboração do próprio autor

$$\dot{m}_{40} = \dot{m}_{42} \cdot x_{gli@mass} \quad (52)$$

$$\dot{m}_{41} = \dot{m}_{42} \cdot x_{GN@mass} \quad (53)$$

$$\dot{m}_{41@vol} = \frac{\dot{m}_{41}}{\rho_{GN}} \quad (54)$$

Onde:

\dot{m}_{40} : Vazão mássica de glicerol a ser queimado, [kg/s].

\dot{m}_{41} : Vazão mássica de gás natural no queimador suplementar, [kg/s].

$\dot{m}_{41@vol}$: Vazão volumétrica de gás natural no queimador suplementar, [Nm³/s].

\dot{m}_{42} : Vazão mássica da mistura de combustível (mistura de gás natural e glicerol), [kg/s].

$x_{gli@mass}$: Fração mássica do glicerol na mistura de gás natural e glicerol.

$x_{GN@mass}$: Fração mássica do gás natural na mistura de gás natural e glicerol.

ρ_{GN} : Massa específica do gás natural, [kg/Nm³].

5.5 CALOR ESPECIFICO DOS GASES NA SAÍDA DO QUEIMADOR SUPLEMENTAR

O calor específico dos gases na saída do queimador suplementar permite estabelecer a taxa de transferência de calor dos gases para a água na caldeira de recuperação. O valor de Cp depende da composição química e temperatura dos gases.

5.5.1 Cp dos gases em função da temperatura

O Cp dos gases na caldeira pode ser determinado em função da temperatura, utilizando a metodologia apresentado por Çengel e Boles (2012), vide equação (55). A Tabela 28 apresenta os fatores necessários.

$$\bar{c}_p = f_a + f_b \cdot T_{gi} + f_c \cdot (T_{gi})^2 + f_d \cdot (T_{gi})^3 \quad (55)$$

Onde:

\bar{c}_p : Calor específico a pressão constante em função da temperatura, [kJ/kmol · K].

f_a, f_b, f_c, f_d : Fatores para o cálculo do Cp de gás ideal em função da temperatura. Segundo Çengel e Boles (2012)

T_{gi} : Temperatura do gás, [K].

Tabela 28 - Fatores para o cálculo do calor específico de vários gases em função da temperatura

| Sustância | Fórmula | f_a | f_b | f_c | f_d |
|--------------------|------------------|-------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Dióxido de carbono | CO ₂ | 22,26 | $5,981 \cdot 10^{-2}$ | $-3,501 \cdot 10^{-5}$ | $7,469 \cdot 10^{-9}$ |
| Nitrogênio | N ₂ | 28,90 | $-0,1571 \cdot 10^{-2}$ | $0,8081 \cdot 10^{-5}$ | $-2,873 \cdot 10^{-9}$ |
| Oxigênio | O ₂ | 25,48 | $1,520 \cdot 10^{-2}$ | $-0,7155 \cdot 10^{-5}$ | $1,312 \cdot 10^{-9}$ |
| Água(vapor) | H ₂ O | 32,24 | $0,1923 \cdot 10^{-2}$ | $1,055 \cdot 10^{-5}$ | $-3,595 \cdot 10^{-9}$ |

*Faixa de temperatura de 273K-1800K;
Fonte: (ÇENGEL; BOLES, 2012)

5.5.2 Cp dos gases na saída do queimador suplementar em função da composição química e a temperatura

O Cp em função da composição química e a temperatura dos gases na saída do queimador suplementar é calculada através da equação (56). A Figura 24 mostra o Cp a diferentes temperaturas dos gases na saída do queimador suplementar para as 3 microturbinas estudadas.

$$Cp_{gás} = \frac{\sum[(\dot{x}_{mol@GQ}) \cdot (\bar{c}_{P@GQ})]}{\dot{m}_{46}} \quad (56)$$

Onde:

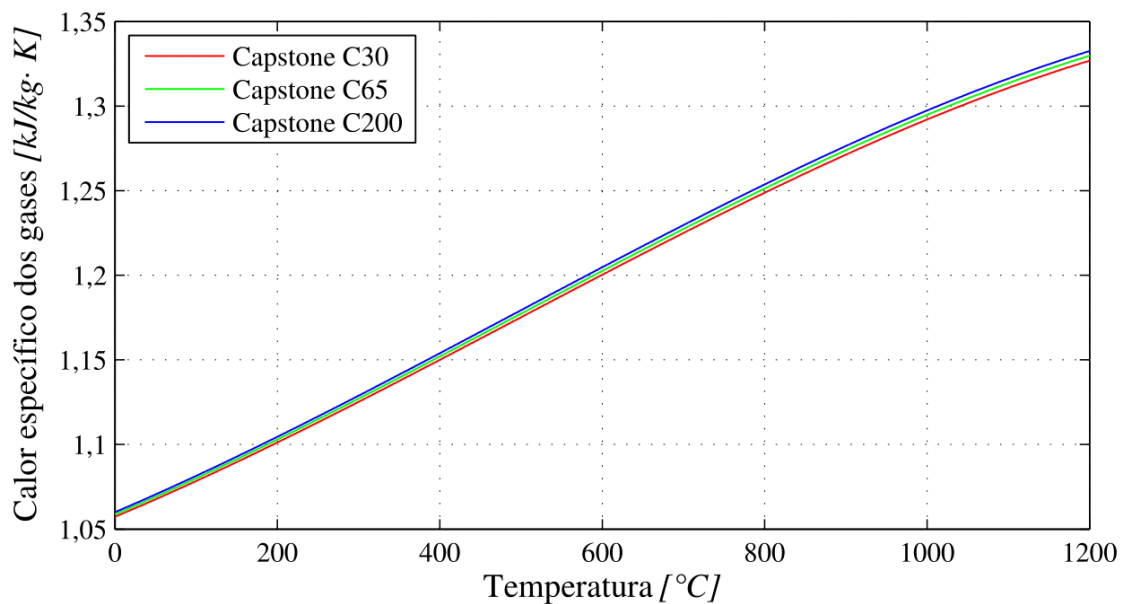
$Cp_{gás}$: Calor específico a pressão constante dos gases na saída do queimador suplementar, [kJ/kg·°C].

$\bar{c}_{P@GQ}$: Calor específico a pressão constante dos componentes químicos dos gases na saída da caldeira, [kJ/kmol·K].

\dot{m}_{46} : Vazão mássica dos gases na saída do queimador suplementar, [kg/s].

$\dot{x}_{mol@GQ}$: Fluxo molar dos componentes químicos dos gases na saída da caldeira, [kmol/s].

Figura 24 - C_p dos gases na saída do queimador suplementar com as 3 microturbinas estudadas



Fonte: Elaboração do próprio autor

5.6 TEMPERATURA DE SAÍDA DOS GASES DE ESCAPE NA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

A temperatura da saída dos gases de escape, pode ser determinada pelo balanço energético aplicado na caldeira de recuperação, conforme equação (58). Como o C_p dos gases varia em função da temperatura, faz necessário utilizar um processo iterativo para estabelecer a temperatura de saída dos gases de escape, conforme mostra a Tabela 29.

1. Fixar uma temperatura de saída dos gases de escape (T_{47}). Na primeira iteração foi fixado 190 °C, como indicado na seção 5.1.

2. Calcular os C_p dos gases que entram na caldeira e os gases de escape na saída da caldeira de recuperação com a equação (56). Com esses valores calcular o C_p médio, conforme equação (57).

$$Cp_{m\u00e9dio} = \frac{Cp_{T_{46}} + Cp_{T_{47}}}{2} \quad (57)$$

3. Fazer o balanço energético da caldeira de recuperação e calcular a nova temperatura de saída do gás de escape, conforme equação (58).

$$T_{47@nova} = T_{46} - \frac{\dot{m}_{39} \cdot (h_{38} - h_{39})}{\dot{m}_{46} \cdot Cp_{meio} \cdot \eta_{CR}} \quad (58)$$

4. Calcular o erro entre a temperatura calculada no passo 3 ($T_{47@nova}$) e a temperatura adotada no passo 1 (T_{47}), conforme equação (59). Se o erro for de aproximadamente zero termina-se o processo de iteração; se não ocorrer isso, deve-se continuar com o processo iterativo (voltar para o passo 1) com o valor da temperatura calculado no passo 3, conforme equação (60).

$$erro_T = \left| \frac{T_{47@nova} - T_{47}}{T_{47@nova}} \right| \cdot 100\% \quad (59)$$

$$T_{47} = T_{47@nova} \quad (60)$$

Onde:

$Cp_{m\u00e9dio}$: C_p médio dos gases na caldeira de recuperação, [kJ/kg·°C].

$Cp_{T_{46}}$: C_p dos gases de escape na entrada da caldeira de recuperação, [kJ/kg·°C].

$Cp_{T_{47}}$: C_p dos gases de escape na saída da caldeira de recuperação, [kJ/kg·°C].

$erro_T$: Erro na temperatura, [%].

h_{38} : Entalpia do vapor na saída da caldeira, [kJ/kg].

h_{39} : Entalpia da água na entrada da caldeira, [kJ/kg].

\dot{m}_{39} : Vazão mássica de vapor produzido na caldeira, [kg/s].

\dot{m}_{46} : Vazão mássica dos gases na saída do queimador suplementar, [kg/s].

T_{46} : Temperatura dos gases na entrada da caldeira de recuperação, [°C]

T_{47} : Temperatura dos gases de escape da caldeira de recuperação, [°C].

$T_{47@nova}$: Temperatura dos gases de escape da caldeira de recuperação, [°C].

η_{CR} : Rendimento da caldeira de recuperação operando com queima suplementar (gás natural + glicerol), 81% (ZWEBEK; PILIDIS, 2003).

A Tabela 29 mostra os resultados do processo iterativo. Pode-se observar que depois de 10 iterações o erro entre a temperatura utilizada para calcular o Cp e a temperatura de escape dos gases da caldeira de recuperação é aproximadamente zero.

Tabela 29 - Resultados do processo iterativo para estabelecer a temperatura de escape dos gases da caldeira de recuperação

| Iteração | T_{47} [°C] | $C_{p\text{méd}}[\text{kJ/kg}\cdot\text{°C}]$ | $T_{47@nova}$ [°C] | erroT [%] |
|----------|---------------|---|--------------------|-----------|
| 1 | 190,00 | 1,1883 | 223,7237 | 15,0738 |
| 2 | 223,7237 | 1,1923 | 226,0755 | 1,0403 |
| 10 | 226,2528 | 1,1926 | 226,2528 | ~0 |

(a) Microturbina Capstone C30

| Iteração | T_{47} [°C] | $C_{p\text{méd}}[\text{kJ/kg}\cdot\text{°C}]$ | $T_{47@nova}$ [°C] | erroT [%] |
|----------|---------------|---|--------------------|-----------|
| 1 | 190,00 | 1,1905 | 496,4878 | 61,7312 |
| 2 | 496,4878 | 1,2284 | 509,8695 | 2,6245 |
| 10 | 510,4749 | 1,2302 | 510,4749 | ~ 0 |

(b) Microturbina Capstone C65

| Iteração | T_{47} [°C] | $C_{p\text{méd}}[\text{kJ/kg}\cdot\text{°C}]$ | $T_{47@nova}$ [°C] | erroT [%] |
|----------|---------------|---|--------------------|-----------|
| 1 | 190,00 | 1,1926 | 770,8659 | 75,3524 |
| 2 | 770,8659 | 1,2649 | 779,9627 | 1,1660 |
| 10 | 780,0926 | 1,2660 | 780,0926 | ~ 0 |

(c) Microturbina Capstone C200

Fonte: Elaboração do próprio autor

5.7 PINCH POINT DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

5.7.1 Temperatura de pinch point

De acordo com Sue e Chuang (2004) a diferença de temperatura de pinch point (ΔT_{pp}) na caldeira de recuperação tem um valor entre 10-30 °C. Com uma temperatura de saturação do vapor de 100 °C e uma diferença de pinch point de 30 °C, a temperatura dos gases de escape no pinch point é 130 °C, vide equação (61). A vazão mássica de vapor a ser produzida é calculada pela equação (62), e a temperatura dos gases de escape da caldeira recuperação pela equação (63). A Figura 25 mostra os perfis de temperatura.

$$T_{pp} = T_{sat@P38} + \Delta T_{pp} \quad (61)$$

$$\dot{m}_{39} = \frac{(T_{46} - T_{pp}) \cdot \dot{m}_{46} \cdot C_{p_{m\u00e9dio}} \cdot \eta_{CR}}{(h_{38} - h_{LS})} \quad (62)$$

$$T_{47} = T_{46} - \frac{(h_{38} - h_{39}) \cdot \dot{m}_{39}}{\dot{m}_{46} \cdot C_{p_{m\u00e9dio}} \cdot \eta_{CR}} \quad (63)$$

Onde:

$C_{p_{m\u00e9dio}}$: Cp m\u00e9dio dos gases na caldeira de recupera\u00e7\u00e3o, [kJ/kg K].

h_{38} : Entalpia do vapor na sa\u00edda da caldeira, [kJ/kg].

h_{39} : Entalpia da \u00e1gua na entrada da caldeira, [kJ/kg].

h_{LS} : Entalpia do l\u00edquido saturado do vapor \u00e0 press\u00e3o de opera\u00e7\u00e3o da caldeira, [kJ/kg].

\dot{m}_{39} : Vaz\u00e3o m\u00e1ssica de vapor produzido na caldeira, [kg/s].

\dot{m}_{46} : Vaz\u00e3o m\u00e1ssica dos gases na sa\u00edda do queimador suplementar, [kg/s].

T_{46} : Temperatura dos gases na entrada da caldeira de recupera\u00e7\u00e3o, [°C].

T_{47} : Temperatura dos gases de escape da caldeira de recupera\u00e7\u00e3o, [°C].

T_{pp} : Temperatura na caldeira para “pinchpoint”, [°C].

$T_{sat@P38}$: Temperatura de satura\u00e7\u00e3o da \u00e1gua \u00e0 press\u00e3o de opera\u00e7\u00e3o da caldeira, [°C].

ΔT_{pp} : Diferen\u00e7a de temperatura na caldeira para “pinchpoint”, [°C]

η_{CR} : Rendimento da caldeira de recupera\u00e7\u00e3o operando com queima suplementar (g\u00e1s natural + glicerol), 81% (ZWEBEK; PILIDIS, 2003).

ΔT_{pp} : Diferen\u00e7a da temperatura de pinchpoint, [°C].

Os resultados s\u00e3o apresentados na tabela 30.

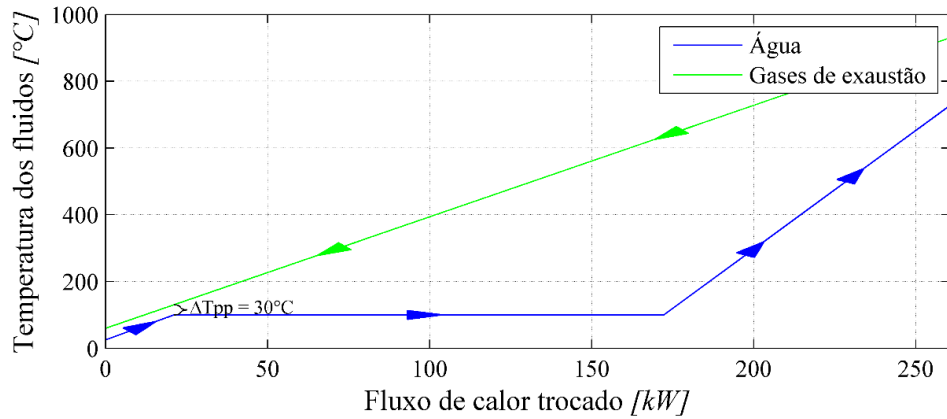
Tabela 30 - Temperatura de pinch point e de sa\u00edda dos gases de escape da caldeira de recupera\u00e7\u00e3o com as 3 microturbinas estudadas

| Par\u00e2metro | C30 | C65 | C200 |
|---|--------|--------|--------|
| Temperatura dos gases de escape na sa\u00edda da caldeira (T_{47}) [°C] | 59,63 | 59,63 | 59,63 |
| Vaz\u00e3o m\u00e1ssica de vapor produzido (\dot{m}_{39}) [kg/s] | 0.0670 | 0.1124 | 0,3146 |

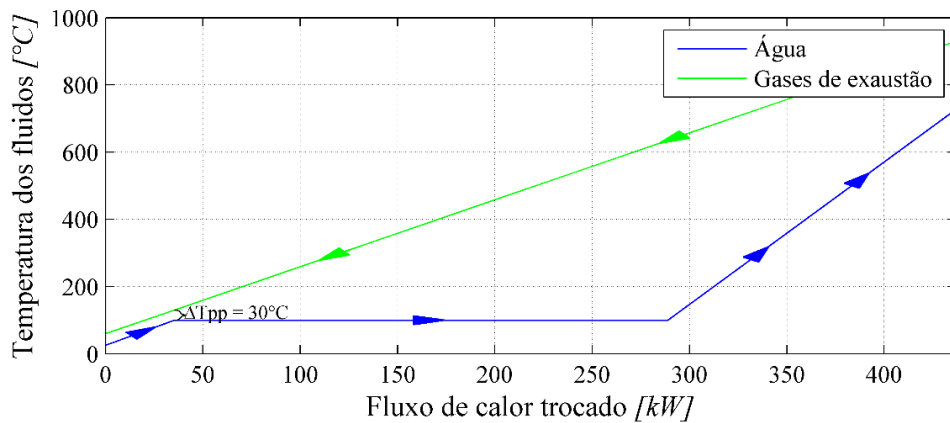
Fonte: Elabora\u00e7\u00e3o do pr\u00f3prio autor

A temperatura de saída dos gases é menor do que 190 °C, valor que devem ter os gases de escape na saída do sistema que queimam resíduos (BRANCHINI, 2015). Então, o critério de pinch point deve ser desconsiderado nesse trabalho em vista dos limites recomendados na literatura especializada.

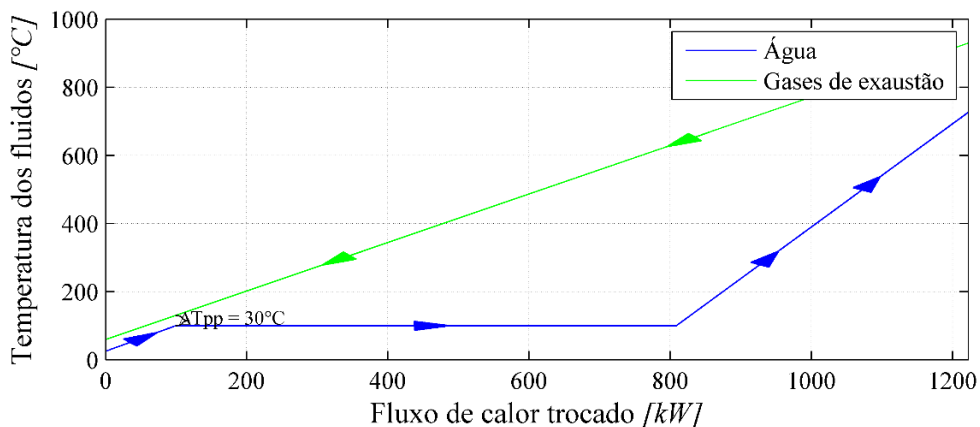
Figura 25 – Temperatura de escape na caldeira de recuperação



(a) Microturbina Capstone C30



(b) Microturbina Capstone C65



(c) Microturbina Capstone C200

Fonte: Elaboração do próprio autor

5.7.2 Máxima vazão mássica de vapor a ser produzida na caldeira de recuperação

A vazão mássica pode ser calculada pela equação (64), e o excesso de vapor produzido na caldeira pode produzir ser determinado pela equação (65), os resultados são apresentados na Tabela 31.

$$\dot{m}_{39@max} = \frac{(T_{46} - T_{47@min}) \cdot \dot{m}_{46} \cdot Cp_{médio} \cdot \eta_{CR}}{(h_{38} - h_{39})} \quad (64)$$

$$excesso = \frac{\dot{m}_{39@max} - \dot{m}_{39}}{\dot{m}_{39}} \cdot 100\% \quad (65)$$

Onde:

$Cp_{médio}$: Cp médio dos gases na da caldeira de recuperação, [kJ/kg K].

$excesso$: Excesso de vapor produzido no sistema de cogeração, [%]

h_{38} : Entalpia do vapor na saída da caldeira, [kJ/kg].

h_{39} : Entalpia da água na entrada da caldeira, [kJ/kg].

$\dot{m}_{39@max}$: Vazão mássica de água máximo que pode produzir a caldeira, [kg//s].

\dot{m}_{46} : Vazão mássica dos gases na saída do queimador suplementar, [kg/s].

T_{46} : Temperatura dos gases na entrada da caldeira de recuperação, [°C].

$T_{47@min}$: Temperatura mínima dos gases de escape na saída da caldeira de recuperação, [°C].

η_{CR} : Rendimento da caldeira de recuperação operando com queima suplementar (gás natural + glicerol), 81% (ZWEBEK; PILIDIS, 2003).

Tabela 31 – Máxima vazão mássica de vapor a ser produzida na caldeira de recuperação e excesso de vapor produzido no sistema de cogeração

| Parâmetro | C30 | C65 | C200 |
|--|-------|--------|--------|
| Vazão máxima ($\dot{m}_{39@max}$) [kg/s] | 0,057 | 0,0956 | 0,2675 |
| Excesso de fluxo mássico de vapor [%] | 5,15 | 76,39 | 393,64 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

Como o há muito excesso de vazão mássica de vapor as microturbinas Capstone C65 e Capstone 200 serão desconsideradas nesse estudo.

A Tabela 32 apresenta as propriedades termodinâmicas do sistema de cogeração considerando microturbina a gás Capstone C30 e caldeira de recuperação.

Tabela 32– Propriedades termodinâmicas do sistema de cogeração com microturbina a gás Capstone C30 e caldeira de recuperação

| Ponto | Fluido | T [°C] | P [kPa] | \dot{m} [kg/s] | \dot{m}_{vol} [Nm ³ /s] | h [kJ/kg] | s [kJ/kg·K] |
|-------|------------------------|-----------|------------|---------------------|---|--------------|----------------|
| 38 | Vapor de água | 727 | 101,325 | 0,0542 | - | 3991,0 | 9,3988 |
| 39 | Água | 25 | 101,325 | 0,0542 | - | 104,93 | 0,3672 |
| 40 | Glicerol | 110,50 | 101,325 | 0,0063 | - | - | - |
| 41 | Gás natural | 25 | 101,325 | 0,0034 | 0,0045 | - | - |
| 42 | Glicerol + gás natural | - | 101,325 | 0,0097 | - | - | - |
| 43 | Ar | 25 | 101,325 | 0,2977 | - | - | - |
| 44 | Gás natural | 25 | 101,325 | 0,0023 | 0,0031 | - | - |
| 45 | Gás de exaustão | 282,78 | 101,325 | 0,3000 | - | - | - |
| 46 | Gás de escape | 930 | 101,325 | 0,3097 | - | - | - |
| 47 | Gás de escape | 226,25 | 101,325 | 0,3097 | - | - | - |

Fonte: Elaboração do próprio autor

5.8 EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO UTILIZANDO SISTEMA DE COGERAÇÃO COM MICROTURBINA A GÁS E CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO (CASO 2)

A eficiência de geração de eletricidade no sistema de microturbina a gás pode ser determinada através da equação (66). A eficiência global do sistema de cogeração pode ser calculada pela equação (67). A eficiência de produção simultânea de biodiesel, hidrogênio e eletricidade é estabelecida segundo a equação (68).

$$\eta_{TG} = \frac{\dot{E}_p}{E_{TG}} \cdot 100\% \quad (66)$$

$$\eta_{cogeração} = \frac{E_v + \dot{E}_p}{E_{TG} + E_{QS}} \cdot 100\% \quad (67)$$

$$\eta_{planta} = \frac{E_{H2} + E_{bio} + \dot{E}_p}{E_{óleo} + E_{metanol} + W_{ele} + E_{GN}} \cdot 100\% \quad (68)$$

$$E_{TG} = PCI_{GN} \cdot \dot{m}_{44} \quad (69)$$

$$E_v = \dot{m}_{39} \cdot (h_{38} - h_{39}) \quad (70)$$

$$E_{QS} = PCI_{GN} \cdot \dot{m}_{41} + PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{40} \quad (71)$$

$$E_{GN} = PCI_{GN} \cdot (\dot{m}_{41} + \dot{m}_{44}) \quad (72)$$

Onde:

E_{bio} : Potência armazenada no biodiesel produzido, [kW]. Vide equação (35).

E_{GN} : Potência suprida pelo gás natural, [kW].

E_{H2} : Potência armazenada no hidrogênio produzido, [kW]. Vide equação (37).

$E_{metanol}$: Potência armazenada no metanol, [kW]. Vide equação (38).

$E_{óleo}$: Potência armazenada no óleo de soja, [kW]. Vide equação (39).

\dot{E}_p : Potência elétrica produzida na microturbina a gás, [kW].

E_{QS} : Potência fornecida ao queimador suplementar, [kW].

E_{TG} : Potência suprida pelo gás natural à microturbina a gás, [kW].

E_v : Fluxo de vapor para reforma do glicerol, [kW].

h_{38} : Entalpia do vapor na saída da caldeira, [kJ/kg].

h_{39} : Entalpia da água na entrada da caldeira, [kJ/kg].

\dot{m}_{39} : Vazão mássica de vapor produzido na caldeira, [kg/s].

\dot{m}_{40} : Vazão mássica de glicerol a ser queimado, [kg/s].

\dot{m}_{41} : Vazão mássica de gás natural no queimador suplementar, [kg/s].

\dot{m}_{44} : Vazão mássica de gás natural requerido na microturbina a gás, [kg/s].

PCI_{gli} : Poder calorífico inferior do glicerol, [kJ/kg].

PCI_{GN} : Poder calorífico inferior do gás natural, [kJ/kg].

W_{ele} : Potencia elétrica requerida na planta de produção de biodiesel, [kW].

$\eta_{cogeração}$: Eficiência da Primeira Lei do sistema com cogeração, [%].

η_{planta} : Eficiência da planta de biodiesel e hidrogênio, [%].

η_{TG} : Eficiência da Primeira Lei do sistema de microturbina a gás, [%].

A Tabela 32 apresenta as eficiências calculadas da usina de produção de biodiesel e hidrogênio associando um sistema de cogeração que utiliza a microturbina Capstone C30.

Tabela 32 - Eficiências dos sistemas de microturbina a gás Capstone C30

| Eficiência | C30 |
|---|------------|
| Sistema de microturbina a gás (η_{TG}) [%] | 24,9060 |
| Sistema de cogeração ($\eta_{cogeração}$) [%] | 66,7512 |
| Planta toda (η_{planta}) [%] | 72,5609 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

6 ANÁLISE ECONÔMICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO GLICEROL

As usinas estudadas produzem biodiesel, hidrogênio, eletricidade, glicerol e vapor. Esses custos de produção podem ser calculados com adaptações da metodologia apresentada por Silveira (1994) e Boley (2014). Os custos desses produtos dependem dos níveis de investimento e dos custos operacionais e de manutenção da planta.

6.1 CUSTO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E GLICEROL

Os custos energéticos de produção de biodiesel e glicerol (em US\$/kWh) podem ser calculados pelas equações (73) e (74), respetivamente. Nestas equações inclui-se fatores de ponderação para dividir os custos associados entre o biodiesel e glicerol, conforme equações (77) e (78).

O custo do óleo de soja é atribuído ao biodiesel, pois o glicerol é considerado um subproduto. No processo o metanol só está presente no biodiesel, sendo assim considerado como insumo básico para a produção de biodiesel. Já custo do catalisador pode ser dividido para a produção de ambos, pois esse é utilizado para separar o biodiesel do glicerol. O custo do ácido fosfórico é dividido considerando fatores de ponderações de produção de biodiesel e glicerol. Deve-se salientar que esse ácido também é utilizado para a recuperado de parte de metanol utilizado no processo. Os custos de produção de biodiesel e glicerol em unidades comercias são calculados pelas equações (81) e (82).

$$C_{bio} = \frac{Inv_{bio} \cdot f \cdot Fp_{bio}}{H \cdot E_{bio}} + \frac{C_{man@bio} \cdot Fp_{bio}}{H \cdot E_{bio}} + \frac{C_{pes@bio} \cdot Fp_{bio}}{H \cdot E_{bio}} + \frac{C_{ele@bio} \cdot W_{ele} \cdot Fp_{bio}}{E_{bio}} + \left(\frac{C_{\acute{o}leo}}{E_{bio}} + \frac{C_{metanol}}{E_{bio}} + \frac{C_{catalisador} \cdot Fp_{bio}}{E_{bio}} + \frac{C_{\acute{a}cido} \cdot Fp_{bio}}{E_{bio}} \right) \quad (73)$$

$$C_{gli} = \frac{Inv_{bio} \cdot f \cdot Fp_{gli}}{H \cdot E_{gli}} + \frac{C_{man@bio} \cdot Fp_{gli}}{H \cdot E_{gli}} + \frac{C_{pes@bio} \cdot Fp_{gli}}{H \cdot E_{gli}} + \frac{C_{ele@bio} \cdot W_{ele} \cdot Fp_{gli}}{E_{gli}} + \left(\frac{C_{catalisador} \cdot Fp_{gli}}{E_{gli}} + \frac{C_{\acute{a}cido} \cdot Fp_{gli}}{E_{gli}} \right) \quad (74)$$

$$E_{bio} = PCI_{bio} \cdot \dot{m}_{bio} \quad (75)$$

$$E_{gli} = PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{gli} \quad (76)$$

$$Fp_{bio} = \frac{E_{bio}}{E_{bio} + E_{gli}} \quad (77)$$

$$Fp_{gli} = \frac{E_{gli}}{E_{bio} + E_{gli}} \quad (78)$$

$$f = \frac{q^k \cdot (q - 1)}{q^k - 1} \quad (79)$$

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (80)$$

$$C_{bio@vol} = \frac{C_{bio} \cdot E_{bio}}{\dot{V}_{bio}} \quad (81)$$

$$C_{gli@mas} = C_{gli} \cdot PCI_{gli} \cdot \left(\frac{kWh}{3600kJ} \right) \cdot \left(\frac{1000kg}{ton} \right) \quad (82)$$

Onde:

C_{bio} : Custo energético de produção do biodiesel, [US\$/kWh].

$C_{bio@vol}$: Custo de produção do biodiesel, [US\$/m³].

C_{gli} : Custo energético de produção do glicerol, [US\$/kWh].

$C_{gli@mas}$: Custo de produção do glicerol, [US\$/ton].

$C_{man@bio}$: Custo de manutenção da planta de biodiesel e glicerol, [US\$/ano].

$C_{pes@bio}$: Custo da pessoal operação da planta de biodiesel e glicerol, [US\$/ano].

$C_{ele@bio}$: Tarifa média de eletricidade para o setor industrial no Brasil, [US\$/kWh]. Segundo ANEEL(2016) é 0,38307 R\$/kWh ou 0,12317 US\$/kWh com taxa de conversão de R\$ 3,11 = US\$ 1,00 do 5 de março do 2017 (FINANZAS.COM, 2017). A eletricidade é utilizada para os equipamentos de aquecimento e bombas.

E_{bio} : Potência armazenada no biodiesel produzido, [kW].

E_{gli} : Potência armazenada no glicerol produzido, [kW].

f : Fator de anuidade [1/ano].

Fp_{bio} : Fator de ponderação da produção de biodiesel (0,9531).

Fp_{gli} : Fator de ponderação da produção de glicerol (0,0469).

H : Período de operação anual da planta, [h/ano].

Inv_{bio} : Capital investido na construção da planta de biodiesel, [US\$].

k : Período de amortização de capital, [ano].

\dot{m}_{bio} : Vazão mássica de biodiesel produzido, [kg/s].

\dot{m}_{gli} : Vazão mássica de glicerol produzida, [kg/s].

PCI_{bio} : Poder calorífico inferior do biodiesel, [kJ/kg]. (33500 kJ/kg, Boloy, 2014)

PCI_{gli} : Poder calorífico inferior do glicerol, [kJ/kg]. Vide seção 4.1.1.

r : Taxa anual de juros, [%].

\dot{V}_{bio} : Vazão volumétrica de biodiesel produzido, [m³/h].

W_{ele} : Potencia elétrica requerida na planta de produção de biodiesel, [kW].

6.1.1 Capital investido na construção da usina de biodiesel

O capital investido na construção da planta para a produção de 2,25m³/h (~1,99 ton/h) de biodiesel se situa na faixa de US\$1.764.686,87 a US\$ 11.100.00,00, para capacidades entre 1 ton/h e 5 ton/h, respetivamente (BOLOY, 2014) (LEE; POSARAC; ELLIS, 2011).

Utilizando-se a técnica de Boehm (1987), pode-se estimar o custo de investimento na planta considerada. A técnica baseia-se na equação (83).

$$C = C_r \left(\frac{S}{S_r} \right)^m \quad (83)$$

Onde:

C : Custo do equipamento para uma grandeza de interessa S , [US\$].

C_r : Custo do equipamento para uma grandeza de referência S_r , [US\$].

m : Fator de incidência que indica a escala de economia (0,5-1,0).

Utilizando a equação (84), pode-se obter a seguinte equação para a determinação de investimento (Inv_{bio}) em plantas de biodiesel, para o intervalo de 1 a 5 ton/h de capacidade produtiva.

$$Inv_{bio} = 11,1 \left(\frac{\dot{m}_{bio}}{5} \right)^{0,9335} \quad (84)$$

Onde:

Inv_{bio} : Capital investido na construção da planta de biodiesel, [milhõesUS\$].

\dot{m}_{bio} : Capacidade de produção de biodiesel, [kg/h]

6.1.2 Custo de manutenção da planta de biodiesel

De acordo com Boloy (2014), o custo anual para manutenção da planta de produção de biodiesel é de aproximadamente 6% do investimento, conforme equação (85).

$$C_{man@bio} = \frac{0,06}{ano} \cdot Inv_{bio} \quad (85)$$

Onde:

$C_{man@bio}$: Custo de manutenção da planta de biodiesel e glicerol, [US\$/ano].

Inv_{bio} : Capital investido na construção da planta de biodiesel, [US\$].

6.1.3 Custo da pessoal operação da planta de biodiesel

O custo do pessoal de operação da planta de biodiesel é estimado a partir das considerações de Boloy (2014):

- Os funcionários trabalham 49 semanas ao ano;
- O pessoal de operação conta com 2 funcionários por turno e 3 turnos por dia;
- O salário dos operadores é aproximadamente 47850 US\$/ano.

6.1.4 Custo dos insumos da planta de biodiesel

Como já visto, os insumos necessários na produção de biodiesel são: metanol, óleo de soja, hidróxido de sódio e ácido fosfórico. Os custos desses insumos são apresentados na Tabela 33.

Para a conversão dos custos dos insumos de US\$/ton para US\$/h pode-se utilizar a equação (86) e os resultados são apresentados na Tabela 33.

$$C_{\text{insumo}} = C_{\text{insu@mer}} \cdot \dot{m}_{\text{insu}} \cdot \left(\frac{1\text{ton}}{1000\text{kg}} \right) \cdot \left(\frac{3600\text{s}}{h} \right) \quad (86)$$

Onde:

C_{insumo} : Custo dos insumos para a produção, [US\$/h].

$C_{\text{insu@mer}}$: Preço do insumo no mercado internacional, [US\$/ton].

\dot{m}_{insu} : Vazão mássica do insumo na planta de produção de biodiesel, [kg/s].

Tabela 33 - Custos dos insumos da usina de biodiesel 1,99 ton/h

| Insumo | Custo no mercado ($C_{\text{insu@mer}}$) [US\$/ton] | Fluxo mássico (\dot{m}_{insu}) [kg/s] | Custo calculado (C_{insumo}) [US\$/h] |
|--------------------|--|---|---|
| Metanol | 498,90 ^a | $6,226 \cdot 10^{-2}$ | 55,8099 |
| Óleo de Soja | 803,86 ^b | 0,5833 | 1430,00 |
| Hidróxido de sódio | 420,00 ^c | $5,833 \cdot 10^{-3}$ | 8,8195 |
| Ácido fosfórico | 850,00 ^d | $4,764 \cdot 10^{-3}$ | 14,5778 |

*Custo dos insumos obtido o 5 de março de 2017;

*Taxa de conversão de R\$ 3,11 = US\$ 1,00 do 5 de março do 2017 (FINANZAS.COM, 2017);

Fonte: ^a (METHANEX, 2017), ^b (BIOMERCADO.COM.BR, 2017), ^c (MADE-IN-CHINA.COM, 2017), ^d (ALIBABA.COM, 2017)

6.2 CUSTO DOS PRODUTOS ORIUNDOS DA QUEIMA DE GLICEROL COM GÁS NATURAL

6.2.1 Custo de produção de vapor em sistema de geração convencional (Caso 1)

O custo de produção de vapor no sistema considerando caldeira a vapor convencional pode ser determinado pela equação (87).

$$C_v = \frac{I_{GV} \cdot f}{H \cdot E_v} + \frac{C_{gli} \cdot E_{gli@que} + C_{GN} \cdot E_{GN@que}}{E_v} + C_{m_v} \quad (87)$$

$$E_{gli@que} = PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{40} \quad (88)$$

$$E_{GN@que} = PCI_{GN} \cdot \dot{m}_{41} \quad (89)$$

Onde:

C_{gli} : Custo energético de produção do glicerol, [US\$/kWh].

C_{GN} : Custo energético do gás natural, [US\$/kWh].

C_v : Custo de produção de vapor, [US\$/kWh].

C_{m_v} : Custo de manutenção do gerador de vapor, [US\$/kWh]. De acordo com Antunes (1999) é 0.008US\$/kWh.

$E_{gli@que}$: Potência armazenada no glicerol a queimar, [kW].

$E_{GN@que}$: Potência armazenada no gás natural a queimar, [kW].

E_v : Fluxo de vapor para reforma do glicerol, [kW]. Vide equação (70).

f : Fator de anuidade. [1/ano]. Vide equação (79).

H : Período de operação anual da usina, [h/ano].

I_{GV} : Investimento no sistema de geração de vapor, [US\$].

\dot{m}_{40} : Vazão mássica de glicerol a ser queimado, [kg/s].

\dot{m}_{41} : Vazão mássica de gás natural a ser queimado, [kg/s].

PCI_{gli} : Poder calorífico inferior do glicerol, [kJ/kg]. Vide seção 4.1.1

PCI_{GN} : Poder calorífico inferior do gás natural, [kJ/kg]. Vide seção 4.1.1

6.2.2 Custo de produção de eletricidade e vapor no sistema com cogeração (Caso 2)

Os custos de produção de eletricidade e vapor considerando sistema de cogeração podem ser determinados pelas equações (90) e (91), respetivamente.

$$C_{elet} = \frac{I_{stg} \cdot f}{H \cdot \dot{E}_p} + \frac{C_{GN} \cdot \left(E_{TG} - E_c - \frac{Per}{2} \right)}{\dot{E}_p} + Cm_{stg} \quad (90)$$

$$C_v = \frac{I_{scr} \cdot f}{H \cdot E_v} + \frac{(C_{gli} \cdot E_{gli@que} + C_{GN} \cdot E_{GN@que}) + C_{C@GN} \cdot \left(E_c + \frac{Per}{2} \right)}{E_v} + Cm_v \quad (91)$$

$$E_c = Cp_{m\u00e9dio} \cdot (T_{45} - T_{47}) \cdot \dot{m}_{45} \quad (92)$$

$$Per = E_{TG} - E_c - \dot{E}_p \quad (93)$$

Onde:

C_{elet} : Custo de produ\u00e7\u00e3o de eletricidade na microturbina a g\u00e1s, [US\$/kWh].

C_{gli} : Custo energ\u00e9tico de produ\u00e7\u00e3o do glicerol, [US\$/kWh].

C_{GN} : Custo energ\u00e9tico do g\u00e1s natural, [US\$/kWh].

C_v : Custo de produ\u00e7\u00e3o de vapor, [US\$/kWh].

Cm_{stg} : Custo de manuten\u00e7\u00e3o do sistema de microturbina a g\u00e1s, [US\$/kWh]. De acordo com Armstrong (2014) \u00e9 0,015 US\$/kWh.

Cm_v : Custo de manuten\u00e7\u00e3o do gerador de vapor, [US\$/kWh]. De acordo com Antunes (1999) \u00e9 0.008 US\$/kWh.

$Cp_{m\u00e9dio}$: Cp m\u00e9dio dos gases na caldeira de recupera\u00e7\u00e3o, [kJ/kg\u00b0C].

E_c : Fluxo de calor residual recuperado, [kW].

$E_{gli@que}$: Pot\u00eancia armazenada no glicerol a queimar, [kW]. Equa\u00e7\u00e3o (88).

$E_{GN@que}$: Pot\u00eancia armazenada no g\u00e1s natural a queimar, [kW]. Equa\u00e7\u00e3o (89).

\dot{E}_p : Pot\u00eancia el\u00e9trica produzida na microturbina a g\u00e1s, [kW].

E_{TG} : Pot\u00eancia suprida pelo g\u00e1s natural \u00e0 microturbina a g\u00e1s, [kW]. Equa\u00e7\u00e3o (69).

E_v : Fluxo de vapor para reforma do glicerol, [kW]. Vide equa\u00e7\u00e3o (70).

f : Fator de anuidade. [1/ano]. Vide equação (79).

H : Período de operação anual da usina, [h/ano].

I_{scr} : Investimento na caldeira de recuperação, [US\$].

I_{stg} : Investimento no sistema de microturbina a gás, [US\$].

\dot{m}_{45} : Vazão mássica dos gases de exaustão na microturbina a gás, [kg/s].

Per : Perdas no sistema de cogeração, [kW].

T_{45} : Temperatura de saída dos gases de exaustão da microturbina a gás, [° C].

T_{47} : Temperatura dos gases de escape da caldeira de recuperação, [° C].

6.2.3 Custo energético do gás natural

De acordo com a “Companhia de gás de São Paulo”, COMGAS(2017), o custo do gás natural industrial depende de faixas de consumo, conforme mostra a Tabela 34.

Tabela 34 - Preço de venda do gás natural industrial - “Companhia de Gás de São Paulo”

| Classes | Volume [Nm ³ /mês] | Fixo (F) [US\$/mês] | Variável (V) [US\$/Nm ³] |
|---------|----------------------------------|------------------------|---|
| 1 | ≤ 50000.00 | 71,32 | 0,611977 |
| 2 | 50000.01a300000.00 | 11157,76 | 0,390239 |
| 3 | 300000.01a500000.00 | 18596,27 | 0,365422 |
| 4 | 500000.01a1000000.00 | 20877,99 | 0,360859 |
| 5 | 1000000.01a2000000.00 | 30204,23 | 0,351533 |
| 6 | >2000000.00 | 46662,30 | 0,343304 |

*Taxa de conversão de R\$ 3,11 = US\$ 1,00 do 5 de março do 2017 (FINANZAS.COM, 2017);
Fonte: Adaptado de (COMGAS, 2017)

Para o cálculo do custo energético pode-se utilizar a equação (94).

$$C_{GN} = \frac{\left(\frac{3600kJ}{kWh}\right) \cdot \left[\frac{F}{\left(\frac{3600s}{h}\right) \cdot \left(\frac{24h}{dia}\right) \cdot \left(\frac{30dia}{mês}\right) \cdot \dot{m}_{GN}} + V\right]}{PCI_{GN}} \quad (94)$$

Onde:

C_{GN} : Custo energético do gás natural, [US\$/kWh].

F : Custo fixo do gás natural por mês, [US\$/mês].

\dot{m}_{GN} : Vazão volumétrica de gás natural necessário nos processos, [Nm³/s].

PCI_{GN} : Poder calorífico inferior do gás natural, [kJ/Nm³].

V : Custo variável do gás natural, [US\$/Nm³].

O custo energético do gás natural para as duas configurações estudadas é:

- Sistema de geração de vapor convencional (caso 1): 0,0621 US\$/kWh;
- Sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação (caso 2): 0,0620US\$/kWh.

6.2.4 Custo dos equipamentos para a queima de glicerol

• Custo da caldeira convencional

De acordo com Silveira e Tuna (2003) o custo da caldeira convencional é determinado pela equação (95).

$$I_{cal} = 740 \cdot (\dot{h}_v)^{0,8} \cdot \exp\left(\frac{P_v - 2}{14,29}\right) \cdot \exp\left(\frac{T_v - 350}{446}\right) \quad (95)$$

Onde:

\dot{h}_v : Fluxo de calor transferido ao vapor, [kW].

I_{cal} : Custo da caldeira, [US\$].

P_v : Pressão de operação da caldeira, [MPa].

T_v : Temperatura de saída do vapor, [°C].

• Custo da caldeira de recuperação

Segundo Silveira e Tuna (2003) o custo da caldeira de recuperação é determinado através da equação (96).

$$I_{CR} = 4745 \cdot \left[\frac{\dot{h}_v}{\log(T_{ent@CR} - T_{sal@CR})} \right]^{0,8} + 11820 \cdot \dot{m}_v + 658 \cdot \dot{m}_g \quad (96)$$

Onde:

\dot{h}_v : Fluxo de calor transferido ao vapor, [kW].

I_{CR} : Custo da caldeira de recuperação, [US\$].

\dot{m}_g : Vazão mássica dos gases na caldeira de recuperação, [kg/s].

\dot{m}_v : Vazão mássica de vapor gerado, [kg/s].

$T_{ent@CR}$: Temperatura de entrada dos gases na caldeira de recuperação, [° C].

$T_{sal@CR}$: Temperatura de saída dos gases na caldeira de recuperação, [° C].

- **Custo do queimador suplementar**

De acordo com Galarza, Silveira e Llerena (2015) o custo do queimador suplementar é determinado pela equação (97).

$$I_{que} = 1000 \cdot \left(\frac{\dot{W}_{que}}{80} \right)^{0,89109} \quad (97)$$

Onde:

I_{que} : Custo do queimador suplementar, [US\$].

\dot{W}_{que} : Potência do queimador, [kW].

- **Custo do sistema de microturbina a gás**

Segundo Darrow et al. (2015) o custo dos equipamentos e instalação do sistema de microturbina a gás Capstone C30 é US\$ 106.900,00.

6.3 CUSTO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O custo de produção de hidrogênio é calculado pela equação (98) e o custo por unidade de massa é calculado através da equação (99).

$$C_{H_2} = \frac{I_{H_2} \cdot f}{H \cdot E_{H_2}} + \frac{C_{gli} \cdot E_{gli@refor}}{E_{H_2}} + \frac{C_v \cdot E_v}{E_{H_2}} + C_{m_{H_2}} \quad (98)$$

$$C_{m_{H_2}} = \frac{0,03}{ano} \cdot \left(\frac{I_{H_2}}{H \cdot E_{H_2}} \right) \quad (99)$$

$$E_{gli@refor} = PCI_{gli} \cdot \dot{m}_{32} \quad (100)$$

$$C_{H_2@mas} = C_{H_2} \cdot PCI_{H_2} \cdot \left(\frac{kWh}{3600kJ} \right) \quad (101)$$

Onde:

C_{H_2} : Custo de produção de hidrogênio, [US\$/kWh].

$C_{H_2@mas}$: Custo de produção de hidrogênio, [US\$/kg].

C_{gli} : Custo energético do glicerol, [US\$/kWh].

C_v : Custo de produção de vapor, [US\$/kWh]. Depende do sistema estudado.

$C_{m_{H_2}}$: Custo de manutenção da planta de produção de hidrogênio, [US\$/kWh]. Segundo Braga et al. (2013) o custo anual de manutenção representa 3% do custo de investimento, conforme equação (99).

E_{H_2} : Potência armazenada no hidrogênio produzido, [kW]. Vide equação (37).

$E_{gli@refor}$: Potência armazenada no glicerol a reformar, [kW].

E_v : Fluxo de vapor para reforma do glicerol, [kW]. Vide equação (70).

f : Fator de anuidade. [1/ano]. Vide equação (79).

H : Período de operação anual da usina, [h/ano].

I_{H_2} : Investimento no sistema de produção de hidrogênio, [US\$].

\dot{m}_{32} : Vazão mássica de glicerol a reformar, [kg/s].

PCI_{gli} : Poder calorífico inferior do glicerol, [kJ/kg]. Com um valor de 13673kJ/kg.

6.3.1 Capital investido na construção do sistema de produção de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol

O investimento na construção do sistema de produção de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol é determinado através da equação (102), que é uma adaptação da equação desenvolvida por Silva (2010), para o cálculo do investimento de um sistema de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Usa-se um fator de 10% a mais, que representa a diferença entre o custo calculado por Antonini et al. (2010) para um sistema de produção de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol e a equação apresentada por Silva (2010), corrigido de acordo com o índice de custo de plantas de Engenharia Química (CEPCI - *Chemical Engineering Plant Cost Index*) (BOLOY, 2014). Esta equação é aplicável para a faixa de vazão entre 1 m³/h e 1500 m³/h (0,08988 – 134,82 kg/h).

$$I_{H_2} = \frac{CEPCI_{2015}}{CEPCI_{2010}} \cdot \left\{ 4,4 \cdot \left[\frac{\dot{m}_{H_2} \cdot \left(\frac{3600s}{h} \right)}{750 \cdot \rho_{H_2}} \right]^{0,5304} \right\} \quad (102)$$

Onde:

$CEPCI_{2010}$: Índice de custo de plantas de Engenharia Química em 2010. Com um valor de 550,8 (CHEMICAL ENGINEERING, 2016).

$CEPCI_{2015}$: Índice de custo de plantas de Engenharia Química em novembro do 2015. Com um valor de 543 (CHEMICAL ENGINEERING, 2016).

I_{H_2} : Investimento no sistema de produção de hidrogênio, [milhõesUS\$].

\dot{m}_{H_2} : Capacidade mássica de produção de hidrogênio, [kg/s].

ρ_{H_2} : Massa específica do hidrogênio em condições normais de pressão e temperatura, [kg/Nm³]. De acordo com Çengel e Ghajar (2011), com um valor de 0,08988 kg/Nm³.

6.4 RECEITA ANUAL ESPERADA

A receita anual esperada pela venda do biodiesel, eletricidade e hidrogênio é calculada pela equação (103).

$$\begin{aligned} \text{Receita} = & (P_{bio@vol} - C_{bio@vol}) \cdot \dot{V}_{bio} \cdot H + (P_{elet} - C_{elet}) \cdot \dot{E}_p \cdot H \\ & + (P_{H_2@mas} - C_{H_2@mas}) \cdot \dot{m}_{H_2} \cdot \left(\frac{3600s}{h} \right) \cdot H \end{aligned} \quad (103)$$

Onde:

$C_{bio@vol}$: Custo de produção do biodiesel, [US\$/m³].

C_{elet} : Custo de produção da eletricidade na microturbina a gás, [US\$/kWh].

$C_{H_2@mas}$: Custo de produção do hidrogênio, [US\$/kWh].

\dot{E}_p : Potência elétrica produzida na microturbina a gás, [kW].

H : Período de operação anual da planta, [h/ano].

\dot{m}_{H_2} : Vazão mássica de hidrogênio produzido, [kg/s].

$P_{bio@vol}$: Preço de venda do biodiesel, [US\$/m³].

P_{elet} : Tarifa média da eletricidade para o setor industrial, [US\$/kWh]. Segundo ANEEL(2016) é 0,38307 R\$/kWh ou 0,12317 US\$/kWh com taxa de conversão de R\$ 3,11 = US\$ 1,00 do 5 de março do 2017 (FINANZAS.COM, 2017).

$P_{H2@mas}$: Preço de venda do hidrogênio, [US\$/kWh].

Receita: Receita anual esperada, [US\$].

\dot{V}_{bio} : Vazão volumétrica de biodiesel produzido, [m³/h].

6.5 RESUMO DE RESULTADOS

6.5.1 Investimento necessários

A Tabela 35 apresenta os investimentos necessários para a construção da planta de produção de biodiesel, hidrogênio e eletricidade das duas configurações estudadas. Observa-se que o investimento no sistema com cogeração é maior, aproximadamente 1,5 % a mais.

Tabela 35 - Investimento necessários para a construção da planta de produção de biodiesel, hidrogênio e eletricidade das duas configurações estudadas

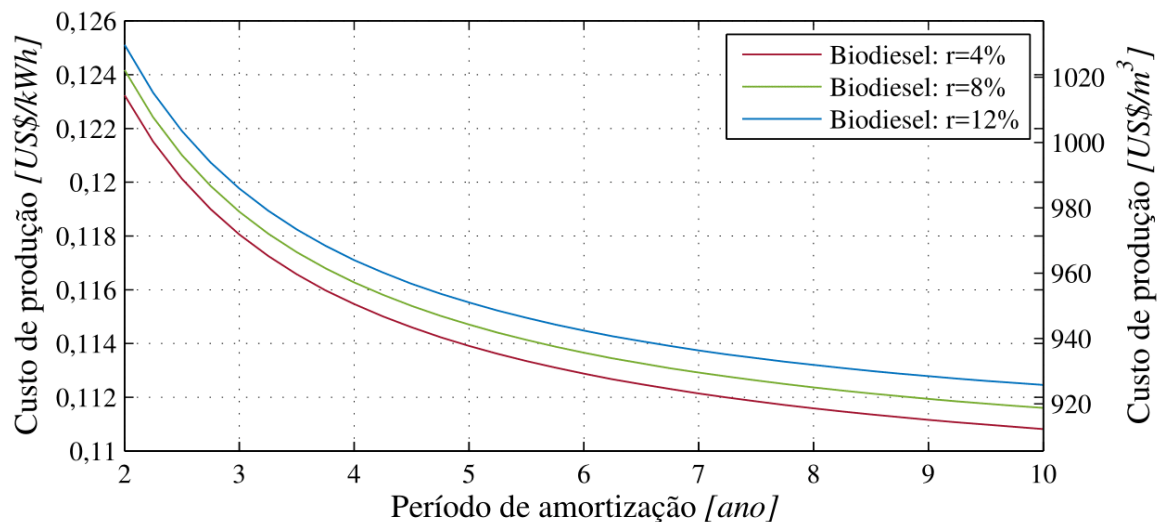
| Sistema | Geração de vapor (caso 1) [US\$] | Cogeração (caso 2) [US\$] |
|-----------------------|---|--------------------------------------|
| Planta de biodiesel | 4697896,62 | 4697896,62 |
| Microturbina a gás | 0,00 | 106900,00 |
| Gerador de vapor | 107182,05 | 76979,01 |
| Queimador suplementar | 0 | 2725,40 |
| Planta de hidrogênio | 2726559,84 | 2756276,86 |
| Total | 7531638,51 | 7640777,89 |

Fonte: Elaboração do próprio autor

6.5.2 Custos de produção

A Figura 26 apresenta o custo de produção do biodiesel em função do período de amortização com diferentes taxas de juros e um período de operação anual de 7920h/ano. O custo de produção de biodiesel está na faixa de 0,11 US\$/kWh a 0,126 US\$/kWh. O custo é inferior ao mostrado por Boloy (2014) e Coronado et al. (2014b), isto devido ao metanol extra recuperado nesse trabalho e ao valor energético dado ao glicerol.

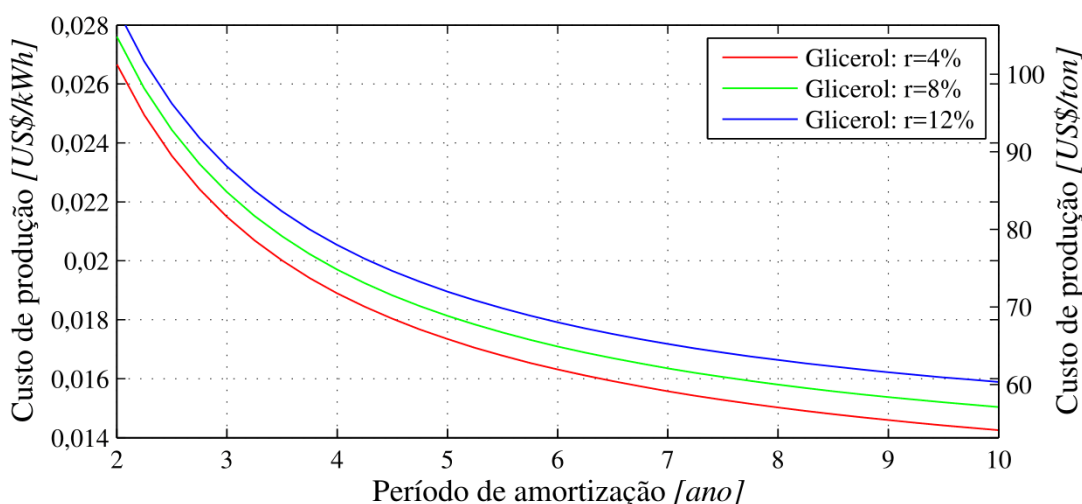
Figura 26 - Custo de produção de biodiesel em função do período de amortização



Fonte: Elaboração do próprio autor

A Figura 27 apresenta o custo de produção do glicerol em função do período de amortização com diferentes taxas de juros e um período de operação anual de 7920 h/ano. O custo de produção do glicerol (pureza 87,14%) está na faixa de 0,014 US\$/kWh a 0,028 US\$/kWh (50 US\$/ton a 110 US\$/ton). O custo é inferior ao estabelecido por Coronado et al. (2014b) de 110 - 125 US\$/ton, também está em concordância ao custo médio de 0,02 US\$/kWh mostrado por Boloy (2014).

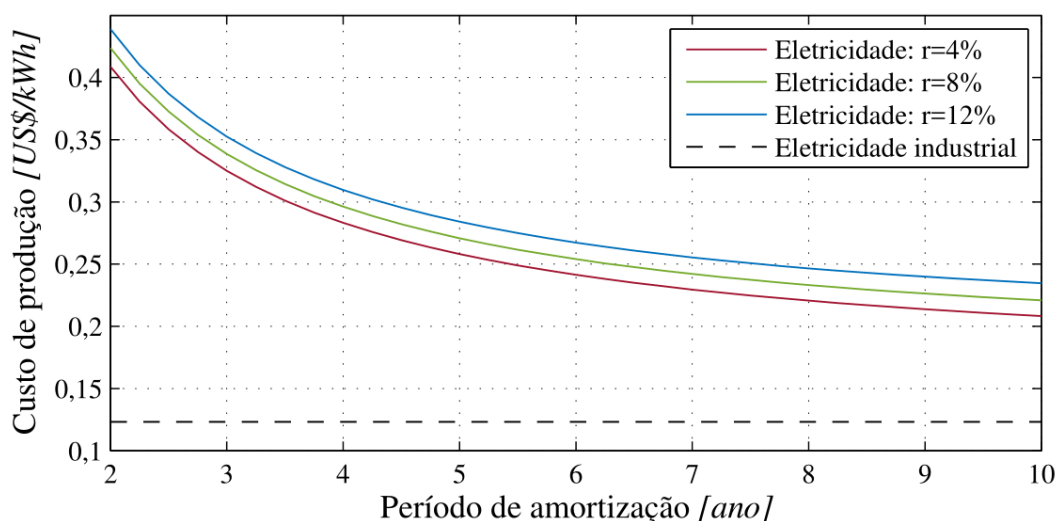
Figura 27 - Custo de produção do glicerol em função do período de amortização



Fonte: Elaboração do próprio autor

A Figura 28 apresenta o custo de produção de eletricidade em função do período de amortização com diferentes taxas de juros e um período de operação anual de 7920 h/ano. O custo é maior do que a tarifa média de eletricidade para o setor industrial do Brasil, aproximadamente 0,12317 US\$/kWh (ANEEL, 2016). Isso ocorre, pois o sistema utiliza uma microturbina a gás que tem um custo alto.

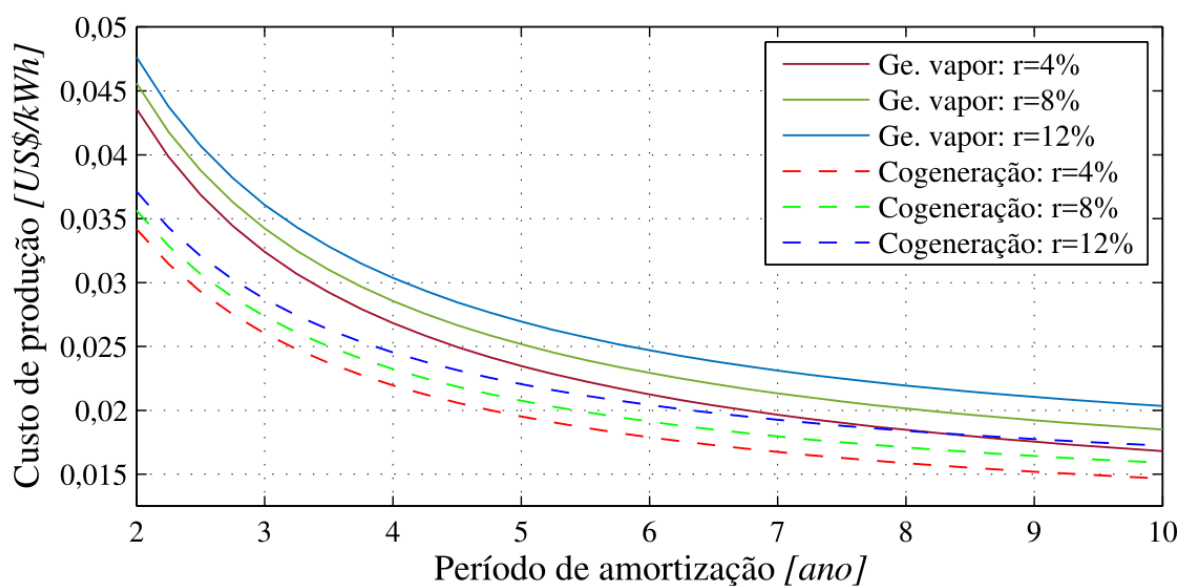
Figura 28 - Custo de produção de eletricidade com o sistema de microturbina a gás em função do período de amortização



Fonte: Elaboração do próprio autor

A Figura 29 apresenta o custo de produção de vapor para o reformador em função do período de amortização com diferentes taxas de juros e um período de operação anual de 7920 h/ano. O custo do vapor é menor para o sistema com cogeração porque os gases de exaustão da microturbina a gás são aproveitados para fornecer parte do calor necessário para a produção de vapor.

Figura 29 - Custo de produção de vapor para o processo de reforma em função do período de amortização



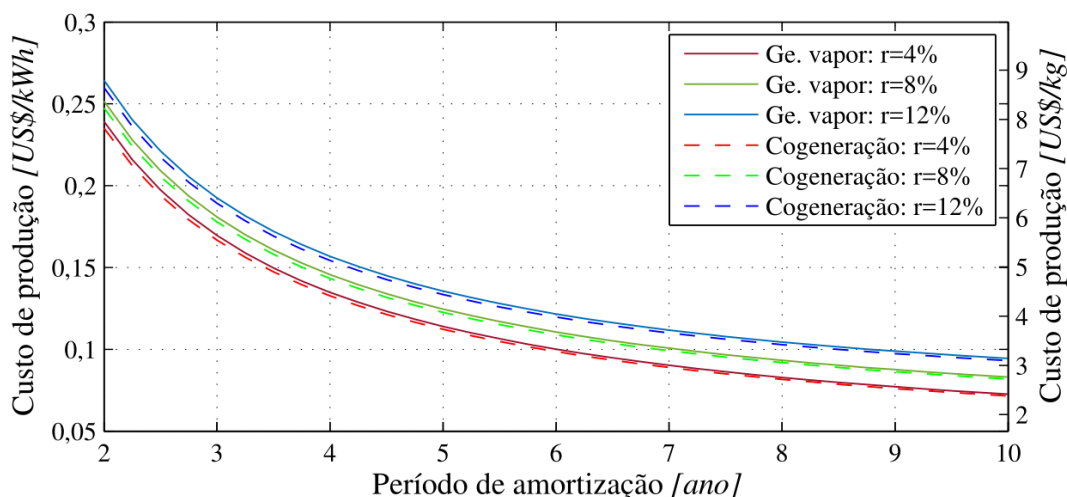
Fonte: Elaboração do próprio autor

A Figura 30 apresenta o custo de produção de hidrogênio em função do período de amortização com diferentes taxas de juros e um período de operação anual de 7920 h/ano.

Nesta figura observa-se que os custos com o sistema de cogeração são menores, pois o vapor para a reforma tem um custo menor.

O custo de produção de hidrogênio se situa na faixa de 0,07 US\$/kWh a 0,26 US\$/kWh.

Figura 30 - Custo de produção de hidrogênio em função do período de amortização



Fonte: Elaboração do próprio autor

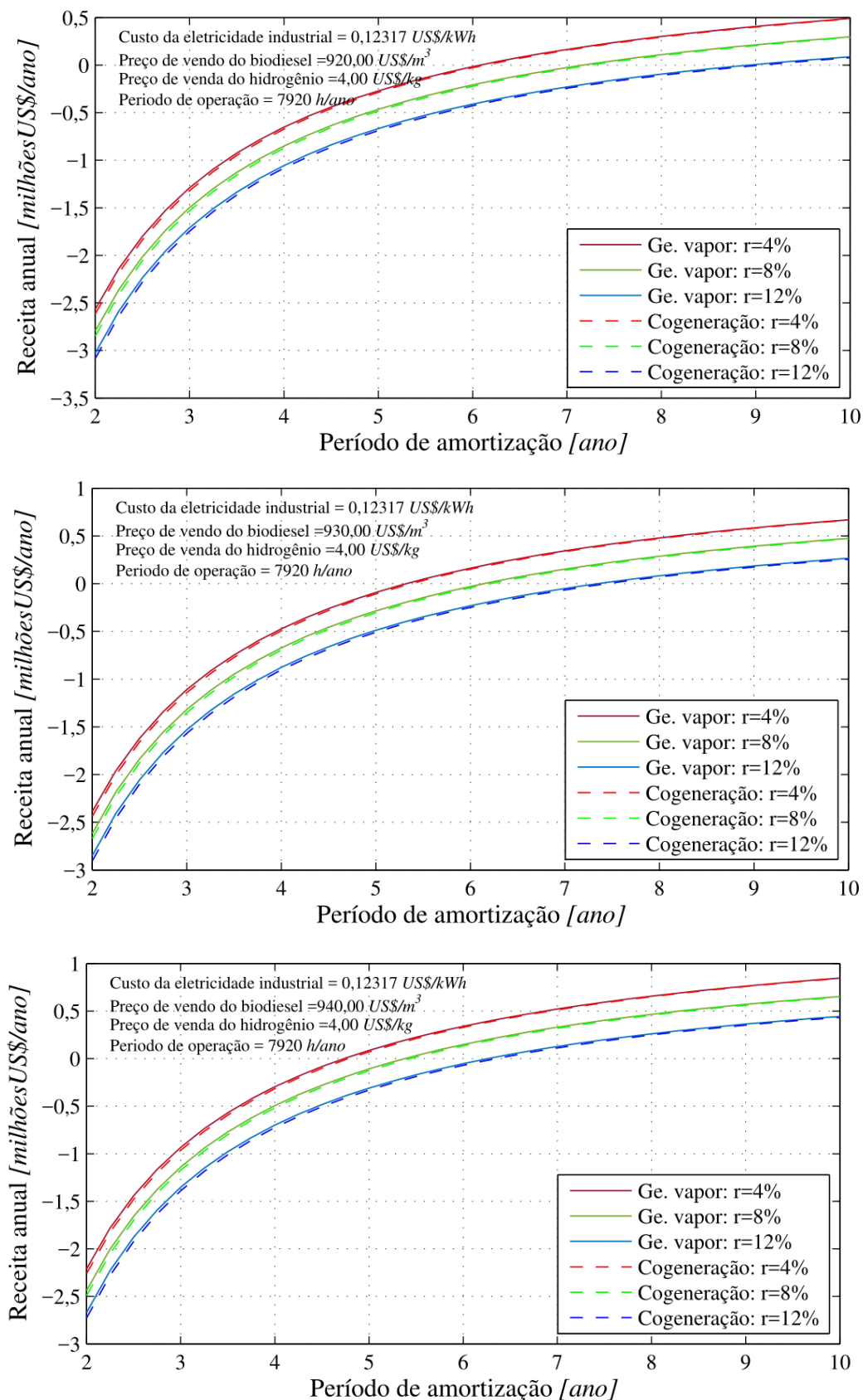
6.5.3 Receita anual

As figuras 31-33 apresentam a receita anual esperada pela venda do biodiesel, hidrogênio e eletricidade a diferentes preços desses produtos energéticos. Considerando uma preço de venda de eletricidade excedente de 0,12317 US\$/kWh, de biodiesel 920,00 US\$/m³ e de hidrogênio 4,00 US\$/kg o investimento é recuperado em aproximadamente 9 anos com uma taxa anual de juros de 12%, conforme Figura 31(a).

O caso mais real é apresentado na Figura 32 (a), onde o investimento é recuperado entre 3,5 a 4,5 anos, também para preço de venda eletricidade 0,12317 US\$/kWh, sendo a tarifa média da eletricidade industrial no Brasil (ANEEL, 2016), biodiesel 920,00 \$US/m³ que é aproximadamente a média dos últimos leilões do biodiesel no Brasil e hidrogênio 6,00 US\$/kg que é aproximadamente o preço do hidrogênio produzido pela reforma a vapor de metano (GALERA; ORTIZ, 2015).

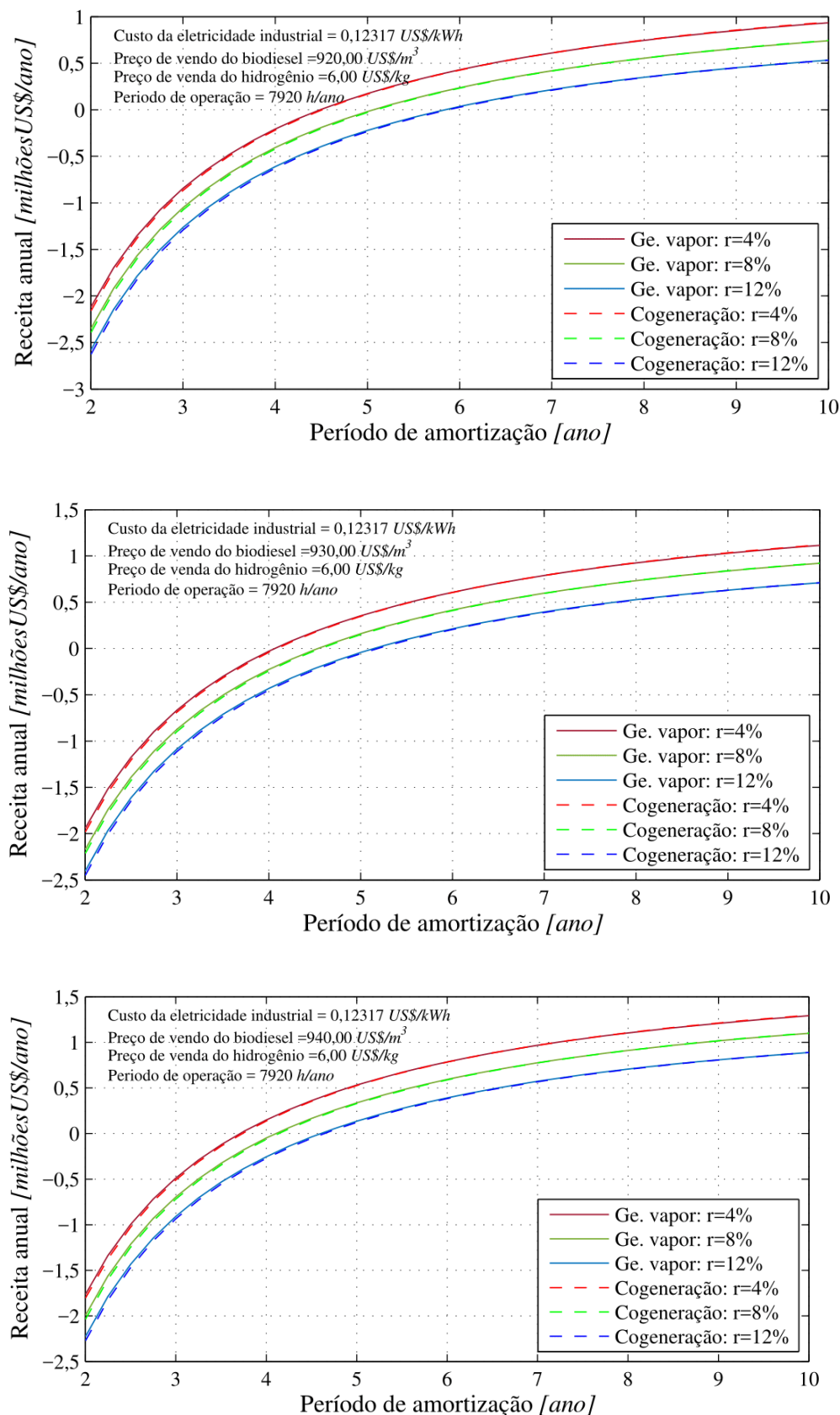
Das duas configurações estudadas o sistema com caldeira convencional indica melhores receitas.

Figura 31 - Receita anual esperada pela venda do biodiesel e hidrogênio



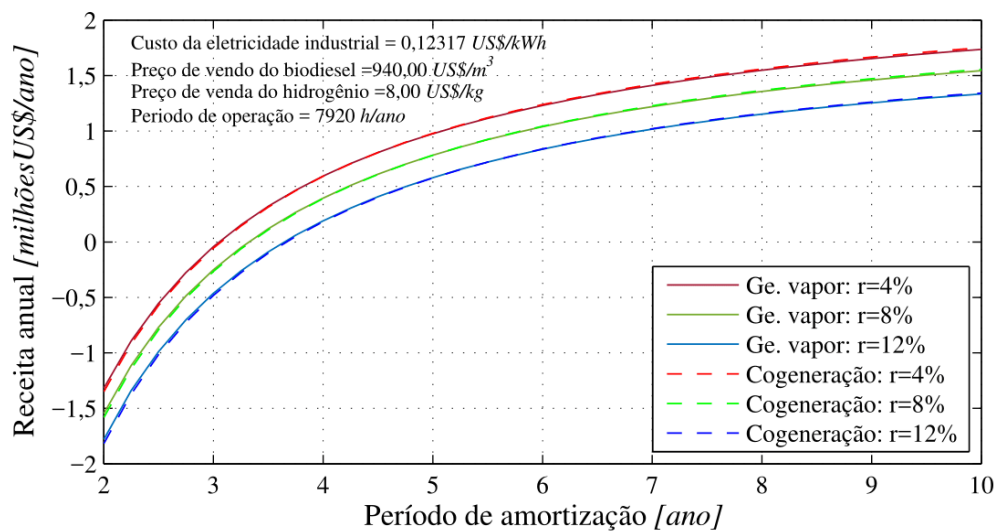
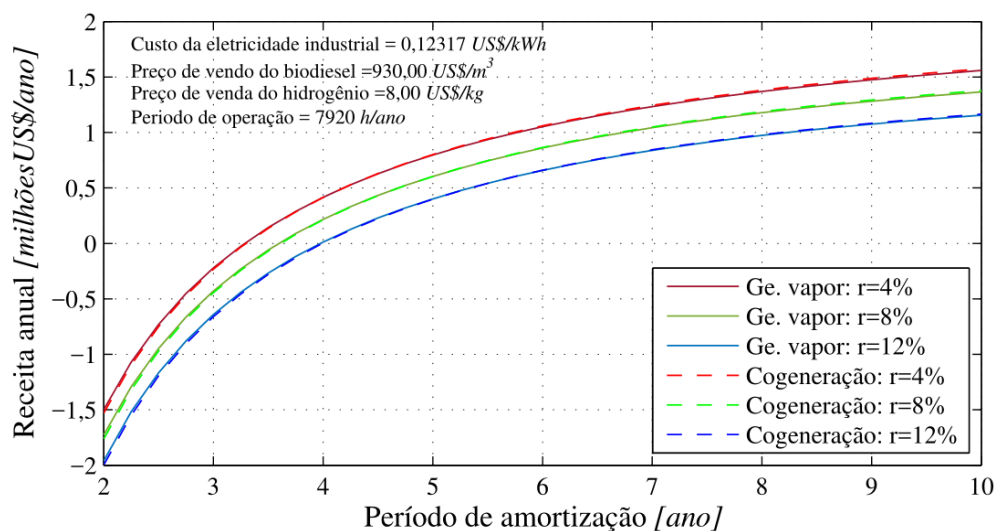
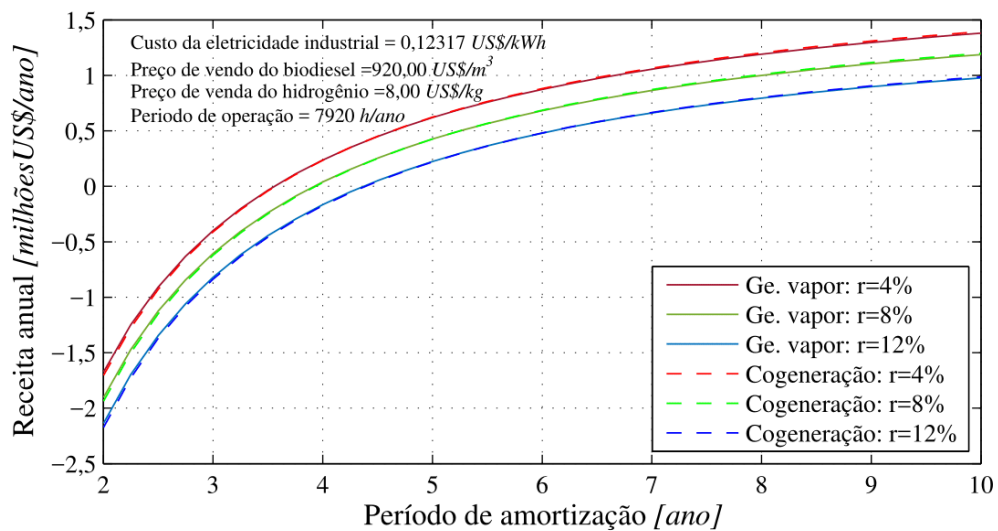
Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 32 - Receita anual esperada pela venda do biodiesel e hidrogênio



Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 33 - Receita anual esperada pela venda do biodiesel e hidrogênio



Fonte: Elaboração do próprio autor

7 CONCLUSÕES

Foram analisadas as duas propostas de planta de produção de biodiesel (por transesterificação) associada à produção de hidrogênio (por reforma a vapor do glicerol). As duas configurações utilizam sistemas de queima de glicerol para o aproveitamento energético desse insumo residual como combustível para gerar calor de processo. O estudo econômico foi efetuado para avaliar as propostas e estabelecer os custos de produção do biodiesel, hidrogênio e eletricidade.

A simulação realizada do processo de produção de biodiesel mostra que o glicerol obtido necessita de pequena quantidade de vapor para o processo de reforma. Resultados da simulação indicam são produzidos 0,1319 kg de hidrogênio por kg de glicerol reformado.

No sistema com caldeira convencional o glicerol queimado com gás natural representa aproximadamente 11,33% da produção desse insumo; Nesse caso a eficiência global de produção conjunta de biodiesel e biohidrogênio é de 72,62%. No sistema que considera a cogeração com microturbina a gás o glicerol queimado com gás natural representa aproximadamente o 9,47% do total produzido, com eficiência global da planta de 72,56%. A pequena diferença é devido à variação de eficiência das caldeiras (convencional e de recuperação).

O custo de produção do biodiesel se situa na faixa de 0,11 US\$/kWh a 0,126 US\$/kWh (910,00 US\$/m³ a 1040,00 US\$/m³), para taxas de juros entre 4% e 12% e payback entre 2 e 10 anos, respectivamente. O custo de produção de biodiesel depende principalmente do custo do óleo de soja utilizado.

O custo de produção do glicerol situa-se entre 0,014 US\$/kWh e 0,028 US\$/kWh (50,00 US\$/ton e 120,00 US\$/ton), para taxas de juros entre 4% e 12% e payback entre 2 e 10 anos, respectivamente. Este é inferior ao preço de venda de 144 US\$/ton, o que faz uma opção vender o glicerol obtendo receita.

O custo de produção de hidrogênio indica faixas de 0,07 US\$/kWh a 0,26 US\$/kWh (2,5US\$/kg a 9,00US\$/kg), valor razoável para processos de reforma a valor do glicerol, apresentados na científica disponível.

O custo do vapor é menor para o sistema com cogeração porque aproveita-se os gases de exaustão da microturbina a gás.

A receita anual esperada pela venda do biodiesel, biohidrogênio e eletricidade excedente depende do preço da venda destes produtos energéticos.

Conclui-se que é melhor a implementação de planta de produção simultânea de biodiesel e hidrogênio com caldeira convencional, do que considerar sistema de cogeração com microturbina a gás, obviamente dentro das considerações feitas para os preços de vendas no escopo desse trabalho de dissertação de mestrado. Isso também é corroborado pelos níveis de eficiências globais de produção associada de Biodiesel e biohidrogênio, dos casos estudados.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar estudo exergético das configurações propostas.
- Analisar os aspectos econômicos e ecológicos da queima da totalidade do glicerol produzido como fonte de calor de processo para a produção de biodiesel;
- Estudar o sistema de queima de glicerol com inibidores de formação acrolina;
- Estudar o excesso de vapor produzido no sistema de cogeração como fonte de calor para os processos de produção de biodiesel;
- Dimensionar e construir um protótipo de produção simultânea de biodiesel e hidrogênio;
- Dimensionar, construir e testar reformadores de glicerol;
- Estudar a possibilidade de acoplar a reforma a vapor ao processo de produção de metanol, para a produção desta matéria prima essencial na indústria do biodiesel;
- Analisar a implementação de uma etapa de purificação do hidrogênio para sua utilização em células de combustível;
- Estudar a implementação da reforma supercrítica da água como processo para a produção de hidrogênio, acoplada à usina de biodiesel.
- Refazer estudos considerando valores para o preço de venda de excedente e o custo do gás natural, aplicáveis para a técnica de cogeração, incluindo a possibilidade de outros tipos de sistemas, tais como motor de combustão interna e célula a combustível.

REFERÊNCIAS

- ABIOVE. **Associação brasileira das indústrias de óleos vegetais**, Fev. 2016. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br>>. Acesso em: 10 fev. 2016.
- ABREU, P. S. D. M. **Análise econômica dos processos de produção do biodiesel de soja: rota química x rota enzimática**. 2013. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://tpqb.eq.ufrj.br/download/producaodo-biodiesel-de-soja-rota-quimica-x-rota-enzimatica.pdf>>. Acesso em: 28 sep. 2016.
- ADHIKARI, S. et al. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2875 – 2880, maio. 2007. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319907001735>>. Acesso em: 11 mar. 2016, International Conference on Materials for Hydrogen Energy: Solar Hydrogen (ICMHE 2004).
- ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de ciências exatas e da natureza - CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Geuzza_Araujo_Albuquerque.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2016.
- ALIBABA.COM, . **China manufacturers best price food grade 85% bulk phosphoric acid - buy phosphoric acid, 85% bulk phosphoric acid, bulk phosphoric acid product on alibaba.com**, mar. 2017. Disponível em: <www.alibaba.com/product-detail/China-manufacturers-bestprice-food-grade_60393473950.html>. Acesso em: 5 mar. 2016.
- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica **Boletim de informações gerenciais**. Brasília: ANEEL, 2016. 73p Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/informacoes-gerenciais>>. Acesso em: 3 mar. 2017.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2015**. Rio de Janeiro: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil), 2015. 249p. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 13 fev. 2016.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2016**. Rio de Janeiro: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil), 2016a. 265p. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf>. Acesso em: 1 fev. 2017. 117
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). **Boletim mensal do biodiesel Janeiro de 2016**. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil), 2016b. 13p Disponível em: <<http://anp.gov.br>>. Acesso em: 15 fev. 2016.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). **Boletim mensal do biodiesel Fevereiro de 2016**. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil), 2016c. 13p Disponível em: <<http://anp.gov.br>>. Acesso em: 15 mar. 2016.

ANTONINI, S. et al. **Estudio de prefactibilidad de generación de hidrógeno a partir de derivados del biodiesel. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente**, v. 14, p. 103 – 110, 2010. ISSN 0329-5184. Disponível em: <<http://www.cricyt.edu.ar/asades/modulos/averma/trabajos/2010/2010-t006-a014.pdf>>. Acesso em: 8 nov. 2016.

ANTUNES, J. S. **Código computacional para análise de sistemas de cogeração com turbinas a gás**. 1999. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 1999. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/106455>>. Acesso em: 24 sep. 2015.

ARANDA, D. A. G.; SOARES, C. M.; TAPANES, N. Techno-Economic and Life Cycle Analysis of Biodiesel Production: Perception of Land Use, Climate Change, and Sustainability Measurements. In: SILVA, S. S; CHANDEL, A. K. **Biofuels in Brazil: Fundamental Aspects, Recent Developments, and Future Perspectives**. Cham: Springer International Publishing, 2014. p. 351–365. ISBN 978-3-319-05020-1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-05020-1_16>. Acesso em: 9 mar. 2016.

ARANSIOLA, E. et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276 – 297, nov. 2014. ISSN 0961-9534. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953413004893>>. Acesso em: 9 mar. 2016.

ARMSTRONG, R. S. **Micro-turbine combined heat & power generators (chp)**, 2014. Disponível em: <http://polarpower.org/PTC/2014_pdf/PTC_2014_Armstrong_Micro-Turbine.pdf>. Acesso em: 1 jun. 2016.

ASTM, . **Astm international - magazines & newsletters/standardization news/feature**, 2007. Disponível em: <http://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/Q207/q207p_aprmccwes.html>. Acesso em: 12. fev. 2015.

ASTM. **D6751-15c**, . Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. ASTM International, p. 1–11, 2010. Disponível em: <<http://compass.astm.org/download/D6751.19761.pdf>>. Acesso em: 1 mar. 2016.

AUTHAYANUN, S. et al. Hydrogen production from glycerol steam reforming for low- and high-temperature PEMFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 267 – 275, nov. 2011. ISSN 0360-3199. Disponível em: 118 <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910021403>>. Acesso em: 11 mar. 2016, 11th International Conference: "Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials".

AVASTHI, K. S.; REDDY, R. N.; PATEL, S. Challenges in the production of hydrogen from glycerol - a biodiesel byproduct via steam reforming process. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 423 – 429, 2013. ISSN 1877-7058. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187770581300060X>>. Acesso em: 23 fev.2016.

BIODIESELBR, . **Valor pago pela glicerina bruta atinge o ponto mais baixo em 6 anos**, mar. 2016. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/valor-pago-pelaglicerina-bruta-atinge-o-ponto-mais-baixo-em-6-anos-070316.htm>>. Acesso em: 5 oct. 2016.

BIOMERCADO.COM.BR, . **Biomercado - centro de referência da cadeia de produção de biocombustíveis para agricultura familiar**, mar. 2017. Disponível em: <<http://www.biomercado.com.br/>>. Acesso em: 5 mar. 2017. BOEHM, R. Design analysis of thermal systems. Wiley, 1987.

BOHON, M. D. et al. Glycerol combustion and emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 2717 – 2724, sep. 2011. ISSN 1540-7489. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748910003342>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

BOLOY, R. A. M. **Análise termoeconômica e ecológica da incorporação do processo de produção de hidrogênio em uma planta de produção de biodiesel**. 2014. 133 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/115996>>. Acesso em: 24 sep. 2015.

BOLOY, R. A. M. et al. Exergetic evaluation of incorporation of hydrogen production in a biodiesel plant. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 29, p. 8797 – 8805, jun. 2015. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915010599>>. Acesso em: 2 mar. 2016.

BRAGA, L. B. et al. Hydrogen production by biogas steam reforming: A technical, economic and ecological analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 166 – 173, ago. 2013. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113005285>>. Acesso em: 2 jun. 2016.

BRANCHINI, L. Waste-to-Energy Steam Cycle. In: **Waste-to-Energy: Advanced Cycles and New Design Concepts for Efficient Power Plants**. Springer International Publishing, 1 ed., 2015. p. 39–54. ISBN 978-3-319-13607-3. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-13608-0>>. Acesso em: 7 oct. 2016.

CAPSTONE. **Technical Reference: Capstone Model C30 Performance**. Capstone Turbine Corporation, 21211 Nordhoff Street, Chatsworth, CA 91311, USA, 410004 rev. d ed., Abril 2006. Disponível em: <http://www.wmrc.edu/projects/BAREnergy/manuals/c-30-manuals/410004_Model_C30_Performance.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2016.

CAPSTONE. **Technical Reference: Capstone Model C65 Performance**. Capstone Turbine Corporation, 21211 Nordhoff Street, Chatsworth, CA 91311, USA, 410048 rev b ed., Agosto 2008. Disponível em: <http://www.globalmicroturbine.com/server/pages/410048B_C65_Performance_TR.pdf_001.htm>. Acesso em: 7 oct. 2016.

CAPSTONE. **Capstone C200 microturbine: Technical reference**. Capstone Turbine Corporation, 21211 Nordhoff Street, Chatsworth, CA 91311, USA, 410066 rev c ed., Junho 2009. Disponível em: <http://www.globalmicroturbine.com/download/410066C_C200_Tech_Ref.pdf>. Acesso em: 7 oct. 2016.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 7 ed. México - D.F: McGraw-Hill Interamericana de España S.L., 2012. 1009 p. ISBN 9786071507433 607150743X.

ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. **Heat and Mass Transfer: Fundamentals & Applications**. 4 ed. New York, McGraw-Hill, 2011. ISBN 9780073398129.

CHEMICAL ENGINEERING, M. **Chemical engineering magazine**, Fevereiro 2016. Disponível em: <<http://www.docfoc.com/cepci-february-2016-pdf>>. Acesso em: 24 mai. 2016.

COMGAS. **comgas | A origem**. abr. 2016. Disponível em: <<http://www.comgas.com.br/pt/gasNatural/conhecaGasNatural/Paginas/a-composicao.aspx>>. Acesso em: 28 sep. 2016.

COMGAS. **Gás natural comprimido – gnc**. mar. 2017. Disponível em: <<http://www.comgas.com.br/pt/nossosServicos/Tarifas/Paginas/industrial.aspx>>. Acesso em: 5 março. 2017.

CORONADO, C. J. **Análise termoeconômica da produção de biodiesel: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos**. 2010. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/106406>>. Acesso em: 24 sep. 2015.

CORONADO, C. R. et al. Ecological efficiency in glycerol combustion. **Applied Thermal Engineering**, v. 63, n. 1, p. 97 – 104, nov. 2014a. ISSN 1359-4311. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431113007928>>. Acesso em: 22 fev. 2016.

CORONADO, C. R. et al. Development of a thermoeconomic methodology for optimizing biodiesel production. part ii: Manufacture exergetic cost and biodiesel production cost incorporating carbon credits, a brazilian case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 565 – 572, sep. 2014b. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113006047>>. Acesso em: 29 mar. 2016.

DALAI, A. K.; ISSARIYAKUL, T.; BAROI, C. Biodiesel Production Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysts: A Review. In: GUCZI, L.; Erdöhelyi, A. **Catalysis for Alternative Energy Generation**. New York, NY, Springer New York, 2012. p. 237–262. ISBN 978-1-4614-0344-9. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-0344-9_6>. Acesso em: 9 mar. 2016.

DARROW, K. et al. Section 5. technology characterization - microturbines. In: **Catalog of CHP technologies. U.S. Environmental Protection Agency**, 2015. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/catalog_of_chp_technologies.pdf>. Acesso em: 6 jun. 2016.

FACCINI, C. S. **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/15264/000672930.pdf>>. Acesso em: 28 sep. 2016.

FELIZARDO, P. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, n. 5, p. 487 – 494, 2006. ISSN 0956-053X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X05001236>>. Acesso em: 18 fev. 2016.

FINANZAS.COM, . **Dolar usa/real brasileiro | divisas | finanzas.com**. mar. 2017. Disponível em: <<http://www.finanzas.com/divisas/usd-brl/>>. Acesso em: 5 mar. 2017.

GALARZA, J. C.; SILVEIRA, J. L.; LLERENA, O. R. Thermodynamic and economic analysis of cogeneration system applied in biodiesel production. In: THE XI LATIN-

AMERICAN CONGRESS ON ELECTRICITY GENERATION AND TRANSMISSION - CLAGTEE 2015, 11, 2015. **Book of Abstracts and Proceedings of 11th Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission: CLAGTEE 2015**. São José dos Campos: 2015. p.78.

GALERA, S.; ORTIZ, F. G. Life cycle assessment of hydrogen and power production by supercritical water reforming of glycerol. **Energy Conversion and Management**, v. 96, p. 637 – 645, dez. 2015. ISSN 0196-8904. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890415002411>>. Acesso em: 23 nov. 2016.

GARCÍA, M. et al. Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4431 – 4439, fev. 2010. ISSN 0960-8524. Disponível em: 121 <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410001975>>. Acesso em: 22 mar. 2016.

GUPTA, M.; KUMAR, N. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4551 – 4556, 2012. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112002560>>. Acesso em: 3 mar. 2016.

LEE, S.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 12, p. 2626 – 2642, mai. 2011. ISSN 0263-8762. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876211002085>>. Acesso em: 2 mar. 2016.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. D. Glycerol as a by-product of biodiesel production in brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138 – 145, mar. 2012. ISSN 0960-1481. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148112001863>>. Acesso em: 23 fev. 2016.

LOPES, A. et al. Combustível renovável em trator agrícola: experiências na utilização de biodiesel. **Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação**, p. 491 – 520, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/handle/11449/123648>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

MADE-IN-CHINA.COM, . [hot item] **99% caustic soda pearls sodium hydroxide**, mar. 2017. Disponível em: <<http://sonia09-hh.en.made-in-china.com/product/gbpQXGYTRCrn/China-99-Caustic-Soda-Pearls-Sodium-Hydroxide.html>>. Acesso em: 5 mar. 2017.

MARCHETTI, J.; ERRAZU, A. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 9, p. 892 – 895, 2008. ISSN 0961-9534. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953408000044>>. Acesso em: 18 fev. 2016.

MATTOS, A. P. **Caracterização termoquímica do glicerol bruto e aproveitamento energético da queimado glicerol em uma planta de médio porte de produção de biodiesel**. 2014. 184 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica) -

Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2014. Disponível em: <<http://saturno.unifei.edu.br/bim/0043619.pdf>>. Acesso em: 28 sep. 2015.

MBAMALU, V. C. **Glycerin and the market**. 2013. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), The University of Tennessee at Chattanooga, Chattanooga, 2013. Disponível em: <<http://scholar.utc.edu/theses/334>>. Acesso em: 1 mar. 2016. 122

MEHER, L.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248 – 268, 2006. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032104001236>>. Acesso em: 17 fev. 2016.

MELO, W. et al. Produção, caracterização e utilização do biodiesel de tucumã originário da região amazônica. **Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação**, p. 409 – 446, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/handle/11449/123648>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

METHANEX.COM. **Pricing | methanex corporation**, mar. 2017. Disponível em: <<https://www.methanex.com/our-business/pricing>>. Acesso em: 5 mar. 2017. METZGER, B. Glycerol combustion. 2007. 45 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Engenharia Mecânica, North Carolina State University, Raleigh, 2007. Disponível em: <<http://www.lib.ncsu.edu/resolver/1840.16/1057>>. Acesso em: 28 sep. 2016.

MME, . **Biodiesel**, 2015. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 16 fev. 2016.

MOTA, C. J.; SILVA, C. D.; GONÇALVES, V. L. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

ORTIZ, F. G. et al. An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 209 – 226, 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911021719>>. Acesso em: 9 mar. 2016, 11th China Hydrogen Energy Conference.

PATZER, R. et al. Stack emissions evaluation: combustion of crude glycerin and yellow grease in an industrial fire tube boiler. **Agricultural Utilization Research Institute**, 2007. Disponível em: <<http://www.auri.org/wpcontent/assets/legacy/research/Glycerin%20Report%20Final.pdf>>. Acesso em: 2 may. 2016.

PAWLAK-KRUCZEK, H.; OSTRYCHARCZYK, M.; ZGÓRA, J. Co-combustion of liquid biofuels in PC boilers of 200 MW utility unit. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 2, p. 2769 – 2777, 2013. ISSN 1540-7489. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748912003823>>. Acesso em: 7 oct. 2016.

PEQUOT PUBLICATION, I. **Gas turbine world 2014-15 Handbook**. Pequot Publication Inc., 2015. v. 31.

PEREZ, V. H. et al. Trends in Biodiesel Production: Present Status and Future Directions. In: SILVA, S. S; CHANDEL, A. K. **Biofuels in Brazil: Fundamental Aspects, Recent Developments, and Future Perspectives**. Springer International Publishing, 2014. p. 281–02. ISBN 978-3-319-05020-1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-05020-1_13>. Acesso em: 19 jun. 2015. 123

PROFETI, L. P.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 12, p. 5049 – 5060, maio. 2009. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031990900487X>>. Acesso em: 29 mar. 2016.

QUEIRÓS, P.; COSTA, M.; CARVALHO, R. Co-combustion of crude glycerin with natural gas and hydrogen. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 2, p. 2759 – 2767, 2013. ISSN 1540-7489. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748912003501>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

QUISPE, C. A.; CORONADO, C. J.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475 – 493, ago. 2013. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113003948>>. Acesso em: 19 fev. 2016.

RABENSTEIN, G.; HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 1293 – 1304, 2008. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308015838>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

REUTERS. **Soja transgênica ocupa 91,8% da safra do brasil, diz céleres**, abr. 2014. Disponível em: <<http://br.reuters.com/article/domesticNews/idBRSPEA3808K20140409>>. Acesso em: 31 mar. 2016.

SCHWENGBER, C. A. et al. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 259 – 266, jan. 2016. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115016627>>. Acesso em: 19 fev. 2016.

SEAB. **Soja - análise de conjuntura agropecuária. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento**, 2014. Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/Soja__2014_15.pdf>. Acesso em: 27 sep. 2016.

SEQUINEL, R. **Caracterização físico-química da glicerina proveniente de usinas de biodiesel e determinação de metanol residual por CG com amostragem por Headspace estático**. 2013. 102 f. Tese (Doutorado em Química) - Campus de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/105816>>. Acesso em: 11 fev. 2016.

SILVA, M. E. **Análise experimental da reforma a vapor de etanol: Aspectos técnicos, econômicos e ecológicos**. 2010. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/106446>>. Acesso em: 27 mai. 2015.

SILVA, M. E.; SOUZA, A. C.; SILVEIRA, J. L. Análises termodinâmica e físico-química da reforma a vapor do etanol : produção de hidrogênio para uso em PEMFC. **Revista Ciências Exatas**, v. 11, n. 2, p. 81–87, 2005. Disponível em: <<http://periodicos.unitau.br/ojs-2.2/index.php/exatas/article/view/348/508>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

SILVA, R. A. D. **Estudo da transesterificação de óleo soja, residual de fritura e linhaça visando a obtenção de parâmetros a serem aplicados na automação de planta piloto.** 2013. 45 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/76844>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

SILVEIRA, J.; TUNA, C. Thermo-economic analysis method for optimization of combined heat and power systems. part i. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 29, n. 6, p. 479 – 485, 2003. ISSN 0360-1285. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128503000418>>. Acesso em: 18 abr. 2016.

SILVEIRA, J. L. **Cogeração disseminada para pequenos usuários estudo de casos para o setor terciário.** 1994. 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

STEINMETZ, S. A. et al. Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 2, p. 2749 – 2757, 2013. ISSN 1540-7489. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748912003422>>. Acesso em: 5 may. 2016.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a20v32n3.pdf>>. Acesso em: 28 sep. 2016.

SUE, D.-C.; CHUANG, C.-C. Engineering design and exergy analyses for combustion gas turbine based power generation system. **Energy**, v. 29, n. 8, p. 1183 – 1205, 2004. ISSN 0360-5442. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544204000611>>. Acesso em: 18 oct. 2016.

VILLELA, I. A. D. C.; SILVEIRA, J. L. Ecological efficiency in thermoelectric power plants. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, n. 5-6, p. 840 – 847, mar. 2007. ISSN 1359-4311. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431106003279>>. Acesso em: 6 jun. 2016. 125

WANG, X. et al. Thermodynamic analysis of glycerin steam reforming. **Energy&Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4285–4291, 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef800487r>>. Acesso em: 11 mar. 2016.

WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using hysys.plant. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6587 – 6601, jan. 2008. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407009686>>. Acesso em: 11 mar. 2016.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1 – 16, jan. 2003. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852403000403>>. Acesso em: 24 sep. 2015.

ZONIN, V. J. et al. Utilização da canola como alternativa na cadeia de suprimentos do biodiesel: estudo de caso em duas empresas do RS. In: 48 Congresso SOBER (Sociedade

Brasileira de Economia Administração e Sociologia Rural), 48, 2010, Campo Grande. **48 Congresso SOBER (Sociedade Brasileira de Economia Administração e Sociologia Rural)**. Campo Grande: 2010 p. 20. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/15/1134.pdf>>. Acesso em: 15 fev.2016.

ZWEBEK, A.; PILIDIS, P. Degradation effects on combined cycle power plant performancepart i: Gas turbine cycle component degradation effects. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 125, n. 3, p. 651–657, 2003. ISSN 0742-4795. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1115/1.1519271>>. Acesso em: 14 oct. 2016.