

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo deste trabalho será disponibilizado somente a partir de 20/08/2018.

**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 m<sup>3</sup>/ano de biodiesel. Na configuração utilizando gerador de vapor convencional é possível produzir 222,47 ton/ano (312,53 Nm<sup>3</sup>/h) de hidrogênio; o sistema com cogeração produz 227,07 ton/ano (318,98 Nm<sup>3</sup>/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 m<sup>3</sup>/year of biodiesel. In the configuration using a conventional steam generator it is possible to produce 222.47 ton/year (312.53 Nm<sup>3</sup>/h) of hydrogen. The cogeneration system produces 227,07 ton/year (318.98 Nm<sup>3</sup>/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 <sup>3</sup> ] .....	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 ( $C_3H_8O_3$ )	[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 <sup>3</sup> ]
$C_{ele}$	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 ( $H_2O$ )	[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 <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	[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 <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	[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 <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	[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 <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	[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 <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	[kmol/s]
$l_m$	Fluxo molar de nitrogênio no gás natural (N <sub>2</sub> )	[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 <sup>3</sup> /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 <sup>3</sup> /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 <sup>3</sup> /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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> )	[kmol/s]
$M_{mol}$	Massa molar dos componentes do gás de exaustão	[kg/kmol]
$M_{N_2}$	Massa molar do nitrogênio (N <sub>2</sub> )	[kg/kmol]
$M_{O_2}$	Massa molar do oxigênio (O <sub>2</sub> )	[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 <sup>3</sup> ]
$PCI_{bio}$	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 <sub>2</sub> )	[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 <sub>2</sub> O)	[kmol/s]
$r_{m_{gli}/m_{GN}}$	Relação da massa do glicerol e a massa do gás natural	[kg <sub>gli</sub> /kg <sub>GN</sub> ]
$s_m$	Fluxo molar de oxigênio no gás de exaustão (O <sub>2</sub> )	[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 <sub>2</sub> )	[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 <sup>3</sup> ]
$\dot{V}_{bio}$	Vazão volumétrica de biodiesel produzido	[m <sup>3</sup> /h]
$V_{GN}$	Volume ocupado pelo gás natural	[m <sup>3</sup> ]
$W_{ele}$	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 <sub>2</sub> )	[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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> )	[kmol/s]
$z_m$	Fluxo molar de nitrogênio nos gases de exaustão (N <sub>2</sub> )	[kmol/s]
$\Delta T_{pp}$	Diferença de temperatura na caldeira para “pinchpoint”	[°C]
$\eta_{cal@ger}$	Rendimento da caldeira convencional	[-]
$\eta_{CR}$	Rendimento da caldeira de recuperação operando com queima suplementar (gás natural + glicerol)	[-]
$\eta_{cogeração}$	Eficiência da Primeira Lei do sistema com cogeração	[%]
$\eta_{planta}$	Eficiência global da planta de biodiesel e hidrogênio	[%]
$\eta_{TG}$	Eficiência da Primeira Lei do sistema de microturbina a gás	[%]
$\rho_{GN}$	Massa específica do gás natural	[kg/Nm <sup>3</sup> ]
$\rho_{H2}$	Massa específica do hidrogênio em condições normais de pressão e temperatura	[kg/Nm <sup>3</sup> ]
$\phi_{ar}$	Umidade relativa do ar	[%]



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
1.1	OBJETIVOS .....	28
1.1.1	Objetivo geral.....	28
1.1.2	Objetivos específicos.....	28
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	29
<b>2</b>	<b>PRODUÇÃO DE BIODIESEL, GLICEROL E HIDROGÊNIO .....</b>	<b>30</b>
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
<b>3</b>	<b>SIMULAÇÃO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO E HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO GLICEROL.....</b>	<b>48</b>
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
<b>4</b>	<b>ANÁLISE ENERGÉTICA DO SISTEMA DE GERAÇÃO DE VAPOR CONVENCIONAL (CASO 1).....</b>	<b>62</b>
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

<b>4.1.3</b>	<b>Poder calorífico inferior da mistura de gás natural e glicerol.....</b>	<b>64</b>
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
<b>4.4.1</b>	<b>Fluxos molares do combustível a queimar .....</b>	<b>69</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Composição química do ar para a combustão .....</b>	<b>70</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Balanço estequiométrico da combustão de gás natural e glicerol .....</b>	<b>71</b>
4.5	VAZÕES MÁSSICAS DOS GASES DE ESCAPE E AR NA CALDEIRA .....	72
<b>4.5.1</b>	<b>Vazão mássica dos gases de escape .....</b>	<b>72</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Vazão mássica de ar necessário para a combustão .....</b>	<b>73</b>
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
<b>5</b>	<b>ANÁLISE ENERGÉTICA DO SISTEMA DE COGERAÇÃO COM MICROTURBINA A GÁS E CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO (CASO 2).....</b>	<b>76</b>
5.1	SELEÇÃO DO SISTEMA DE MICROTURBINA A GÁS .....	76
<b>5.1.1</b>	<b>Parâmetros de operação das microturbinas selecionadas .....</b>	<b>78</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Vazões de combustível e de ar na microturbina .....</b>	<b>79</b>
5.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS GASES DE EXAUSTÃO DO SISTEMA DE MICROTURBINA A GÁS.....	81
<b>5.2.1</b>	<b>CO e NO<sub>x</sub> produzidos na operação na microturbina a gás.....</b>	<b>81</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Fluxo molar de gás natural no sistema de microturbina a gás.....</b>	<b>82</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Fluxo molar de ar que entra na microturbina a gás .....</b>	<b>83</b>

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<sub>p</sub></i> dos gases em função da temperatura .....	88
5.5.2	<i>C<sub>p</sub></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
<b>6</b>	<b>ANÁLISE ECONÔMICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO GLICEROL .....</b>	<b>98</b>
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.



## 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\$/m<sup>3</sup> a 1040,00 US\$/m<sup>3</sup>), 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](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](http://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](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](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](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](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](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](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](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](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](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](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/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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](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.