



AVALIAÇÃO ECONÔMICA DE UM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO THF COMO CO-SOLVENTE

Fernanda Geórgia de Figueiredo Taborda Barbosa

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientador:

Prof. Márcio Nele de Souza, D. Sc.

Maio de 2012

AVALIAÇÃO ECONÔMICA DE UM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL
UTILIZANDO THF COMO CO-SOLVENTE

Fernanda Geórgia de Figueiredo Taborda Barbosa

Dissertação submetida ao corpo docente da Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Aprovada por:

_____ - Orientador

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Dr. Douglas Marcelo Merquior, D.Sc.

Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Junior, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2012

B238a Barbosa, Fernanda Geórgia de Figueiredo Taborda.

Avaliação Econômica de um Processo de Produção de Biodiesel Utilizando THF como Co-solvente / Fernanda Geórgia de Figueiredo Taborda Barbosa,

Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2012.

xiv, 101 f.: il.: 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2012.

Orientador: Márcio Nele de Souza, D. Sc.

1. Biodiesel; 2. Simulação de Processo; 3. Avaliação Econômica. I. Título. II. Dissertação (Mestrado – UFRJ / EQ).

CDD: 662.669

"Quando a gente acha que tem todas as respostas, vem a vida e muda todas as perguntas..."

(Luís Fernando Veríssimo)

A Deus,

À minha família,

Aos meus mestres.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. D. Sc. Márcio Nele de Souza, pela orientação, pela amizade e pela agradável convivência ao longo deste trabalho.

Ao Instituto Militar de Engenharia, por permitir o meu aperfeiçoamento profissional e por confiar no meu trabalho.

À Escola de Química da UFRJ, pela gentil acolhida e por permitir, através do Mestrado Profissional, que eu pudesse conciliar minhas atividades profissional e acadêmica.

Ao meu ex-comandante TC Paulo Ricardo Corrêa Bonifácio, pelo incentivo e apoio ao início desta jornada e ao meu atual chefe, TC Gabriel Elmôr Filho, que sempre contribuiu para sua continuidade e conclusão.

Ao meu marido e melhor amigo, Antônio Cláudio Pinheiro Barbosa, pelo exemplo e incentivo aos estudos, à carreira e à vida.

Aos meus pais, Osvaldo Humberto Costa Taborda (*in memoriam*) e Vera Lucia Álvares de Figueiredo Taborda, meus grandes mestres, verdadeiros responsáveis pelo que há de bom em mim.

À minha família, aos meus amigos e colegas de trabalho, pelo carinho, pela torcida contínua e pela compreensão nos momentos em que estive ausente ou distante.

Resumo da Dissertação apresentada ao corpo docente da Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

AVALIAÇÃO ECONÔMICA DE UM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO THF COMO CO-SOLVENTE

Fernanda Geórgia de Figueiredo Taborda Barbosa

Maio, 2012

Orientador: Márcio Nele de Souza, D.Sc.

O alto custo de produção do biodiesel é um obstáculo à expansão da oferta e do consumo deste combustível. Nesse contexto, pode-se entender o grande número de estudos e pesquisas atuais abordando explorações de novas matérias-primas e novas rotas de produção de biodiesel, como tentativas de reduzir esses custos.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar se o uso do tetrahidrofurano (THF), como co-solvente em um processo de produção de biodiesel, é economicamente vantajoso. Assim, foram realizadas simulações do processo de transesterificação básica do óleo de soja com metanol, utilizando o simulador de processos Aspen/HYSYS®, para avaliar a diferença de desempenho entre o processo sem e com THF.

Para o processo sem THF, foram simulados quatro casos, diferindo-se pela razão molar de álcool e óleo utilizada, que variou de 6:1 a 15:1. Já para o processo com THF, apenas um caso foi simulado, com razão molar de álcool e óleo de 6:1 e razão volumétrica entre THF e álcool de 1,6:1. Nos dois casos, foi utilizada a mesma sequência de equipamentos e operações unitárias. Dados cinéticos obtidos na literatura para os processos sem e com THF também foram usados nas

simulações. Os resultados destas foram verificados quanto às especificações vigentes e analisados economicamente.

Concluiu-se, então, nas condições deste trabalho, que apesar do elevado preço do THF, seu uso no processo é vantajoso. Ele aumenta a receita, não requer adaptações no processo e não aumenta os custos com utilidades e equipamentos. Tais vantagens estão associadas, provavelmente, ao fato deste co-solvente promover uma melhora da cinética reacional, aumentando a taxa de reação, sem impactar nas etapas de separação do processo, uma vez que pode ser facilmente recuperado e reciclado, juntamente com o metanol.

Abstract of the Dissertation presented to the Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ / UFRJ, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master Science (M. Sc.).

ECONOMIC EVALUATION OF A BIODIESEL MANUFACTURING PROCESS USING THF AS COSOLVENT

Fernanda Geórgia de Figueiredo Taborda Barbosa

May, 2012

Advisor: Márcio Nele de Souza, D. Sc.

The high production cost of biodiesel is an obstacle to expanding the supply and consumption of fuel. In this context, one can understand the large number of research studies addressing current explorations of new materials and new routes for the production of biodiesel, as attempts to reduce these costs.

This study aimed to assess whether the use of tetrahydrofuran (THF) as co-solvent in a process of biodiesel production is economically advantageous. Thus, simulations were carried out in basic transesterification process of soybean oil with methanol, using the process simulator Aspen / HYSYS[®], to evaluate the performance difference between the process without and with THF. For the process without THF was simulated four cases, differing by the molar ratio of alcohol and oil used, ranging from 6:1 to 15:1. As for the process with THF, only a case has been simulated with molar ratio of alcohol and oil volume ratio of 6:1 and between 1.6:1 THF and ethanol. In both cases, we used the same equipment and following unit operations. Kinetic data from the literature for the cases without and with THF were also used in the simulations. The results of these specifications were checked and analyzed by an economic criteria.

It was, then, under the conditions of this work that although the high price of THF, its use in the process is advantageous. It increases revenue, does not require adjustments in the process and does not increase the cost of utilities and equipment. Such advantages are associated probably due to the fact that this co-solvent to promote improvement in reaction kinetics by increasing the reaction rate, without impacting the separation steps of the process, since it can be easily recovered and recycled, along with methanol.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Definição de Biodiesel	4
3.2 Especificação do Biodiesel	4
3.3 Produção de Biodiesel.....	10
3.3.1. Processo Produtivo.....	10
3.4 Parâmetros que Influenciam a Reação de Transesterificação	14
3.4.1 Razão Molar.....	14
3.4.2 Catalisador	15
3.4.3 Pureza dos Reagentes.....	17
3.4.4 Temperatura de Reação.....	17
3.4.5 Natureza do Álcool	17
3.4.6 Intensidade de Agitação	20
3.4.7 Uso de Co-solventes Orgânicos	20
3.5 Estudos sobre Mecanismo, Cinética e Comportamento de Fases da Transesterificação.....	23
3.5.1 Mecanismo Reacional da Transesterificação	23
3.5.2 Cinética da Transesterificação e Comportamento de Fases na Mistura Reacional	24
3.6 Utilização de Simuladores de Processos no Estudo da Transesterificação para Produção de Biodiesel ..	28
3.7 Avaliação Econômica da Produção de Biodiesel	29
3.7.1 Introdução	29
3.7.2 Definição da Função Lucro do Empreendimento.....	30
3.7.3 Estimativas Econômicas.....	33
3.7.4 Estimativas dos Custos.....	34
3.7.5 Estudos Econômicos da Produção de Biodiesel.....	38
4. METODOLOGIA	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 Simulação de Processos de Transesterificação para a Produção de Biodiesel.....	41
5.1.1 Definição dos Componentes Químicos que Participam do Processo e Obtenção das Propriedades Termodinâmicas dos dados de Equilíbrio de Fases.....	41
5.1.2 Dados Cinéticos de Transesterificação	42
5.1.3 Operações Unitárias	43
5.1.4 Descrição do Processo	44
5.1.5 Especificação dos Parâmetros e Variáveis de Processo	47

5.2	Validação da Ferramenta Utilizada no Estudo e Escolha dos Casos de Estudo	50
5.3	Avaliação da Qualidade do Biodiesel Produzido nos Casos de Estudo	53
5.4	Adequação dos Casos de Estudo que Não Atenderam às Especificações	54
5.5	Avaliação Econômica e Análise de Sensibilidade dos Casos de Estudo	55
5.5.1	Custo de matéria-prima e reagentes (C_{mp}).....	55
5.4.2	Custo com utilidades (C_{util})	57
5.4.3	Custo de equipamentos (C_{eq}).....	58
5.4.4	Receita.....	62
5.4.5	Análise de Sensibilidade	65
6.	CONCLUSÕES.....	72
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
	APÊNDICE A.....	81
	APÊNDICE B.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS

AACE	-	Association for the Advancement of Cost Engineering
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	-	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e de Biocombustíveis
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
CECPI	-	Chemical Engineering Cost Plant Index
CEN	-	Comité Européen Normalisation
EN	-	Norme Européenne
DEE	-	Éter dietílico
DME	-	Éter dimetílico
ISBL	-	Inside Battery Limits
ISO	-	International Organization for Standardization
MTBE	-	éter metil-tercbutílico
NBP	-	Normal Boiling Point
OSBL	-	Outside Battery Limits
RANP	-	Resolução da ANP
THF	-	Tetrahidrofurano

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.2 - EQUAÇÕES DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA DE UM TRIGLICERÍDEO COM METANOL. FONTE: MOURA (2008)	12
FIGURA 3.4 - MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA. FONTE: SCHUCHARDT (1998)	24
FIGURA 3.5 – COMPOSIÇÃO DA MISTURA REACIONAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA, A 50°C E $N_{Re} = 6200$. FONTE: NOUREDDINI E ZHU (1997)	25
FIGURA 5.1 - FLUXOGRAMA DA TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA SEM THF	45
FIGURA 5.2 - FLUXOGRAMA DA TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA COM THF	46
FIGURA 5.3 – CONVERSÃO DE BIODIESEL À SAÍDA DO REATOR PARA DIFERENTES RAZÕES MOLARES ÁLCOOL:ÓLEO	51
FIGURA 5.4 – CONVERSÃO GLOBAL DE BIODIESEL PARA DIFERENTES RAZÕES MOLARES ÁLCOOL:ÓLEO	52
FIGURA 5.5 – CUSTO DE MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES EM US\$/ANO	56
FIGURA 5.6 – DISTRIBUIÇÃO DO C_{MP} POR MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES UTILIZADOS NO CASO T	57
FIGURA 5.7 – CUSTO COM UTILIDADES EM US\$/ANO	58
FIGURA 5.8 – CUSTO DOS EQUIPAMENTOS EM US\$/ANO	61
FIGURA 5.9 – DISTRIBUIÇÃO DOS CEQ PARA OS CASOS DE ESTUDO A E T	62
FIGURA 5.10 – DISTRIBUIÇÃO DA RECEITA EM US\$/ANO	63
FIGURA 5.11 - DISTRIBUIÇÃO DOS CUSTOS NOS CASOS SEM THF	65
FIGURA 5.12 - DISTRIBUIÇÃO DOS CUSTOS NO CASO COM THF	66
FIGURA 5.13 - SENSIBILIDADE DO LE AOS PREÇOS DO BIODIESEL E DO ÓLEO DE SOJA (CASO A)	67
FIGURA 5.14 - SENSIBILIDADE DO LE AOS PREÇOS DO BIODIESEL E DO ÓLEO DE SOJA (CASO D)	68
FIGURA 5.15 - SENSIBILIDADE DO LE AOS PREÇOS DO BIODIESEL E DO ÓLEO DE SOJA (CASO T)	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL BRASILEIRO - B100. FONTE: LÔBO ET AL (2009).....	7
TABELA 3.2- MÉTODOS DE REFERÊNCIA PARA ANÁLISE DE GLICEROL LIVRE E TOTAL NO BIODIESEL. FONTE: DIAS (2010).....	9
TABELA 3.3 - LIMITES MÁXIMOS DE RESÍDUOS PERMITIDOS PARA O GLICEROL LIVRE E TOTAL NO BIODIESEL. FONTE: DIAS (2010)	9
TABELA 3.4 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO USO DO METANOL E ETANOL NA TRANSESTERIFICAÇÃO. FONTE: (RIBEIRO, 2010)....	19
TABELA 3.5 – INFLUÊNCIA DO THF NA TAXA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS DE MAHUA E JATROPHA A 28 E 45°C. FONTE: KUMAR <i>ET AL</i> (2011).....	22
TABELA 3.6 – INFLUÊNCIA DO THF NA TAXA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE ÓLEOS. FONTE: KUMAR ET AL (2011)	22
TABELA 3.7 – DADOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA. FONTE: NOUREDDINI E ZHU (1997)	26
TABELA 3.8 – PREÇOS DE MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES. FONTE: SKARLIS <i>ET AL</i> (2012)	35
TABELA 3.9 – PREÇO DE UTILIDADES. FONTE: TURTON <i>ET AL</i> (2003).....	35
TABELA 3.10 - ESTIMATIVA DOS CUSTOS DIRETOS. FONTE: PERLINGEIRO (2005)	35
TABELA 3.11 – ESTIMATIVOS DOS INVESTIMENTOS. FONTE: PERLINGEIRO (2005).....	36
TABELA 3.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS TRÊS CASOS ESTUDADOS PELOS AUTORES. FONTE: KAPILAKARN E PEUGTONG (2007)...	38
TABELA 5.1 - PARÂMETROS CINÉTICOS DAS REAÇÕES SEM E COM THF.....	43
TABELA 5.2 - CONDIÇÕES DE REAÇÃO.....	49
TABELA 5.3 – CONDIÇÕES DE SEPARAÇÃO	50
TABELA 5.4 – VERIFICAÇÃO DOS CASOS DE ESTUDO SEGUNDO PARÂMETROS INDICADORES DE QUALIDADE DO BIODIESEL	53
TABELA 5.5 - ALTERAÇÕES NOS CASOS QUE NÃO ATENDERAM INICIALMENTE AS ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL.....	54
TABELA 5.6 – RESULTADOS APÓS A IMPLEMENTAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES NOS CASOS A, B E C	55
TABELA 5.7 – FATORES RELACIONADOS À PRESSÃO DE PROJETO. FONTE: PERLINGEIRO (2005)	59
TABELA 5.8 – FATORES RELACIONADOS AO MATERIAL DOS EQUIPAMENTOS. FONTE: PERLINGEIRO (2005).....	59
TABELA 5.9 – VALORES DOS PRODUTOS. FONTE: SKARLIS <i>ET AL</i> , 2012.....	63
TABELA 5.10 – COMPARAÇÃO ENTRE RECEITA E CUSTOS DOS CINCO CASOS EM ESTUDO	64
TABELA 5.11 – LUCRO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO PERCENTUAL NOS PREÇOS DO ÓLEO DE SOJA E DO BIODIESEL (CASO A)	67
TABELA 5.12 – LUCRO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO PERCENTUAL NOS PREÇOS DO ÓLEO DE SOJA E DO BIODIESEL (CASO D).....	68
TABELA 5.13 – LUCRO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO PERCENTUAL NOS PREÇOS DO ÓLEO DE SOJA E DO BIODIESEL (CASO T)	69
TABELA 5.14 - REDUÇÕES NECESSÁRIAS NO PREÇO DA MATÉRIA-PRIMA PARA TORNAR CADA CASO LUCRATIVO	70
TABELA 5.15 - AUMENTOS NECESSÁRIOS NO PREÇO DO BIODIESEL PARA TORNAR CADA CASO LUCRATIVO.....	70

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e não tóxico que pode ser produzido a partir de uma ampla variedade de matérias-primas. O fato de possuir melhores propriedades de combustível (KUMAR *et al*, 2011) e gerar menor impacto ambiental, quando comparado ao diesel de petróleo, faz com que o biodiesel seja visto, atualmente, como o principal combustível derivado de biomassa.

Existem hoje duas fortes razões para se produzir biodiesel. Uma delas é a preocupação ambiental e a outra é um posicionamento estratégico. A primeira tem seu respaldo no Protocolo de Kioto e na relação do gás carbônico emitido com o efeito estufa, já que uma tonelada de biodiesel produz 2,5 toneladas de gás carbônico a menos que a mesma quantidade de diesel do petróleo. Além disso, o biodiesel não contém enxofre, minimizando as chuvas ácidas. No âmbito estratégico, muitas nações buscam substitutos aos derivados de petróleo, para conquistar a auto-suficiência energética e, assim, aumentar a atividade industrial e gerar mais empregos e renda no campo. (AGROENERGIA, 2006).

Há no Brasil, entretanto, um desafio à produção de biodiesel, devido ao alto custo de sua produção, causado, sobretudo, pelo alto custo das principais matérias-primas: os óleos vegetais. Nesse contexto, pode-se entender o grande número de estudos e pesquisas atuais abordando explorações de novas matérias-primas e novas rotas de produção de biodiesel, como tentativas de reduzir os seus custos de produção.

Para tentar reduzir esses custos é necessário, ainda, um melhor entendimento do processo de transesterificação básica de óleos vegetais. Conhecer melhor os parâmetros e a cinética deste processo, o mais utilizado industrialmente, é indispensável para tornar a produção de biodiesel economicamente viável e atrativa. Com esta motivação, foi estudado no presente trabalho o impacto econômico do uso de um co-solvente, o tetrahidrofurano – THF -, na transesterificação básica do óleo de soja, para a produção de biodiesel.

A metodologia deste trabalho – Capítulo 4 - consiste, inicialmente, na construção e na simulação de uma adaptação da planta de SANTANA (2008), para a produção de biodiesel através da metanólise básica do óleo de soja, utilizando como ferramenta o simulador Aspen/

HYSYS[®]. Os resultados das simulações dos processos sem e com THF, realizadas nessa planta e denominadas casos A, B, C, D e T, foram confrontados com certas especificações para biodiesel, previstas pela RANP 07/08. Se algum desses casos apresentasse qualquer não conformidade com as especificações, algumas de suas variáveis eram modificadas, por tentativa, até que não houvesse mais não conformidades. Uma vez que os casos estivessem totalmente em acordo com as especificações da ANP, realizava-se sua avaliação econômica, através do método *Venture Profit* (PERLINGEIRO, 2005).

Na revisão bibliográfica, apresentada no Capítulo 3, são abordados aspectos sobre a produção de biodiesel e sobre os parâmetros que influenciam a reação de transesterificação, incluindo o uso de co-solventes orgânicos, como o THF. São discutidos também, além do uso de simuladores de processo e da análise econômica no estudo da produção de biodiesel, o mecanismo reacional e a cinética de transesterificação de óleos vegetais, revelando, inclusive, a carência de parâmetros cinéticos na literatura.

No Capítulo 5, estão descritas as modelagens das etapas de reação e de separação dos processos e as operações unitárias utilizadas nestes. Os resultados obtidos através das simulações dos processos com e sem THF, a avaliação dos casos em estudo quanto à qualidade do biodiesel e as análises econômicas realizadas sobre esses também são abordados nesse capítulo. Concluiu-se, nas condições deste trabalho, que o uso do THF é economicamente vantajoso na produção de biodiesel praticada industrialmente – metanólise com razão de álcool e óleo de 6:1. Ao proporcionar um meio reacional mais homogêneo e, conseqüentemente, uma conversão maior, o THF contribui para um aumento da receita da planta, sem necessidade de modificações no processo e de maiores custos com equipamentos e utilidades.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o uso de THF como co-solvente no processo de transesterificação básica do óleo de soja para a produção de biodiesel. Deseja-se saber se esta alternativa para a obtenção de uma mistura reacional homogênea e, conseqüentemente, de um melhor contato entre reagentes, levando a um melhor rendimento da reação, é economicamente viável e preferível à transesterificação básica sem co-solvente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Definição de Biodiesel

No Brasil, a definição é estabelecida pela lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, na qual biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil. Esta definição bastante ampla abrange diversas opções tecnológicas, como o uso de óleos vegetais in natura, misturas binárias óleo/diesel, álcool/diesel e ésteres/diesel; microemulsões; hidrocarbonetos derivados da pirólise de biomassa vegetal, como o bagaço de cana; óleos vegetais craqueados; e misturas ternárias álcool, diesel e co-solvente. (COSTA, 2009)

Na União Européia, denominam-se biodiesel, “ésteres metílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível” (Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu, 2003 *apud* MOURA, 2008).

Segundo a norma ASTM D 6751, 2008 (ASTM – American Society of Testing and Materials), nos Estados Unidos, o biodiesel é definido como sendo mono-álquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, para ser utilizado em motores do tipo diesel.

Podemos observar, então, que o Brasil apresenta uma definição de biodiesel menos restritiva, permitindo que uma grande variedade de matérias-primas e diversas rotas tecnológicas sejam exploradas na produção do mesmo, com o intuito de reduzir seu custo de produção – bem maior que o do diesel.

3.2 Especificação do Biodiesel

A especificação do biodiesel é necessária para garantir a sua qualidade e é também pressuposto para se ter um produto adequado ao uso. As especificações de normas visam dois

grupos de cuidados: os que pertencem ao que se denomina padrão de identidade e o que se denomina padrão de qualidade. As normas que se direcionam para o padrão de qualidade dizem respeito ao uso do produto, com o intuito de garantir um bom desempenho do motor a diesel, sem que este sofra não conformidades. Logo, a padronização é um pré-requisito para que o biodiesel seja introduzido no mercado comercial, e as normas que dizem respeito ao padrão de identidade procuram assegurar que o produto não seja adulterado (MOURA, 2008).

A Resolução 07/2008 da ANP, RANP 07/08, é responsável por estabelecer as especificações do biodiesel no Brasil. Segundo esta resolução, as características necessárias ao biodiesel – B100 - são determinadas com base nos ensaios, tanto das normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), quanto das normas da ASTM (Association Society for Testing and Material), da ISO (International Organization for Standardization) e da CEN (Comité Européen de Normalisation). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra as especificações do biodiesel brasileiro.

Tabela 3.1 - Especificação do biodiesel brasileiro - B100. Fonte: LÔBO et al (2009)

Característica	Unidade	Brasil ANP07/2008	EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas		-
Massa específica*	kg/m ³	850-900 a 20°C	860-900 a 15°	-
Viscosidade Cinemática a 40*°C	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos,máx*	%	-	-	0,05
Ponto de fulgor, mín*	°C	100	120	130
Destilação; 90%vol recuperados, máx*	°C	-	-	360
Resíduo de carbonos, máx*	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação	Em 100% da amostra 0,050
Cinzas sulfatadas, máx*	% massa	0,020	0,3	-
Enxofre total, máx*	mg/kg	50	0,02	15
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx*	-	1	10	3
Número de cetanos*	-	Anotar	51 (mín)	47 (mín)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx*	°C	19	-	-
Ponto de fluidez*	°C	-	Por região	-
Ponto de nuvem*	°C	-	Por região	registrar
Sódio + potássio, máx	mg/kg	5	5	-
Cálcio + magnésio, máx	mg/kg	5	5	-
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	-
Teor de ésteres, mín	% massa	96,5	96,5	-
Índice de acidez, máx	mgKOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerol livre, máx	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicérides	% massa	Anotar	0,8 (máx)	-
Diglicérides	% massa	Anotar	0,2 (máx)	-
Triglicérides	% massa	Anotar	0,2 (máx)	-
Metanol ou etanol remanescente, máx	% massa	0,2	0,2	-
Índice de iodo, máx	gI ₂ /100g	Anotar	120 (máx)	-
Estabilidade à oxid. a 110°C, mín	h	6	6	-
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	-	12 (máx)	-
Metil ésteres c/ + de 4 insaturações	% massa	-	1 (máx)	-
*Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral				

Uma importante especificação, que será usada neste trabalho para avaliação do produto final, é a quantidade de glicerol livre, de mono, di e triglicerídeos presentes no biodiesel. Além de indicar a qualidade do produto final, a quantidade de glicerol livre indica a eficiência do processo de produção, pois glicerol livre serve como parâmetro para avaliar a etapa de purificação do biodiesel. Já a quantidade de mono, di e triglicerídeos são utilizadas para indicar o percentual de conversão de óleos e gorduras em biodiesel. O somatório do conteúdo de glicerol livre e de mono, di e triglicerídeos, potencialmente ligáveis, é denominado glicerol total. (DIAS, 2010)

Como relatado na Tabela 3.2, o biodiesel padrão, segundo a ASTM, pode conter no máximo 0,25% em massa de glicerol total, conforme a equação abaixo:

$$GT = G + 0,25 (MG) + 0,15 (DG) + 0,1 (TG)$$

(Eq.1)

Onde G, MG, DG, TG, são, respectivamente, os percentuais em massa de glicerol, monoglicerídeo, diglicerídeo e triglicerídeo no produto. Essa limitação que a ASTM impõe tem por finalidade minimizar a formação de acroleína (propenal) a partir de moléculas de glicerol, quando o combustível é queimado, não tendo haver com o processo pelo qual o combustível é obtido. Se o éster metílico é razoavelmente puro, então, esse conteúdo de glicerol não é um problema, pois ele será suficientemente insolúvel nos ésteres (ZHOU, KONAR e BOOCOOCK, 2003)

As Tabela 3.2 e Tabela 3.3 mostram, respectivamente, os métodos de referência e os limites máximos de resíduos permitidos para glicerol livre e total, mono, di e triglicerídeos no biodiesel estabelecidos pela ANP 04/2010, ASTM D 6751 e EN 14214.

Tabela 3.2- Métodos de referência para análise de glicerol livre e total no biodiesel. Fonte: DIAS (2010)

Parâmetro	ANP 04/2010	ASTM D 6751	EM 14214
	Método	Método	Método
Glicerol livre	ABNT NBR 15341		
	EN 1405	ASTM D 6584	EM 14105
	EN 14106		EM 14106
	ASTM D 6584		
ABNT NBR 15342			
Monoglicerídeos	EN 14105	ASTM D 6584	EN 14105
	ASTM D 6584		
Diglicerídeos	ABNT NBR 15342		
	EN 14105	ASTM D 6584	EN 14105
	ASTM D 6584		
Triglicerídeos	ABNT NBR 15342		
	EN 14105	ASTM D 6584	EN 14105
	ASTM D 6584		
Glicerol total	ABNT NBR 15342		
	EN 14105	ASTM D 6584	EN 14105
	ASTM D 6584		

Tabela 3.3 - Limites máximos de resíduos permitidos para o glicerol livre e total no biodiesel. Fonte: DIAS (2010)

Parâmetro	ANP 04/201	ASTM D 6751	EN 14214
	Limite	Limite	Limite
Glicerol livre	0,02% (m/m) máx	0,02% (m/m) máx	0,02% (m/m) máx
Monoglicerídeos	Anotar	-	0,8% (m/m) máx
Diglicerídeos	Anotar	-	0,2% (m/m) máx
Triglicerídeos	Anotar	-	0,2% (m/m) máx
Glicerol total	0,25% (m/m) máx	0,24% (m/m) máx	0,25% (m/m) máx

Cabe ressaltar ainda que o teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN14214 e na RANP 07/08, cuja percentagem mínima exigida de éster é de 96,5% em massa, a ser determinada através do método cromatográfico EN ISSO 14103 (LÔBO *et al*, 2009). Já para a ASTM, a exigência de pureza do biodiesel é que a percentagem mássica do produto seja, no mínimo, 99,65%.

3.3 Produção de Biodiesel

3.3.1. Processo Produtivo

O uso direto de óleo ou gordura, vegetal ou de origem animal, como combustível em motores a diesel é problemático devido à sua alta viscosidade, de 11 a 17 vezes maior que o diesel, e à sua baixa volatilidade, que o impede de ser queimado completamente. Tal fato faz com que sejam formados depósitos no motor e substâncias tóxicas na decomposição térmica do glicerol (SCHUCHARDT *et al*, 1998). Diferentes processos podem ser utilizados para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, como diluição do óleo vegetal no diesel, microemulsão, craqueamento, esterificação e transesterificação. Os dois primeiros, atualmente, têm sido pouco utilizados, devido a facilidades associadas aos dois últimos, além disso, o produto resultante dos dois primeiros não atinge a especificação para ser usado como combustível (COSTA, 2009).

A pirólise (craqueamento térmico) envolve aquecimento com ou sem o uso de catalisadores, na ausência de oxigênio. Parafinas, olefinas e ácidos carboxílicos, além dos ésteres, são os principais produtos da decomposição de triglicerídeos. Este processo pode ser uma alternativa para áreas com baixa produção de petróleo (COSTA, 2009).

Microemulsões são misturas de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta (até quatro átomos de carbono). Estas misturas, cujo objetivo principal é o uso direto como combustível, apresentam viscosidade bem menor que a do óleo vegetal. Entretanto, possuem a desvantagem de combustão incompleta e formação de depósitos de coque (COSTA, 2009).

O processo de esterificação consiste na reação entre alcoóis com ácidos carboxílicos na presença de ácido mineral, levando à formação de éster e água. A esterificação é reversível e o

ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster). Assim, uma das maneiras para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos é usar excesso dos reagentes de partida. Outra é remover do meio reacional o éster ou a água que se formam (VOLLHARDT, SCHORE, 2004).

A esterificação ocorre preferencialmente com alcoóis de baixa massa molecular, sendo metanol o mais usado devido ao menor preço. O etanol utilizado na esterificação não necessita ser anidro, uma vez que geralmente a água pode ser retirada do sistema reacional (FABIANO *et al.*, 2007).

As reações de esterificação são facilitadas através do aumento da temperatura do meio reacional e da presença de catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. A taxa de conversão do ácido carboxílico em ésteres depende diretamente das condições do processo. Assim, o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que incluem qualidade da matéria-prima, teor de ácidos graxos livres e presença de água, temperatura reacional, razão molar, tipo e concentração de catalisador (LIMA, 2007).

Mais adiante, neste trabalho, veremos que estes fatores também influenciam de forma significativa as reações de transesterificação e os discutiremos separadamente.

Para a produção de biodiesel, a transesterificação é o processo mais utilizado industrialmente. Trata-se da melhor escolha para a conversão de óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal em biodiesel, pois as características físicas obtidas através deste processo são mais próximas às do diesel. Além de ser um processo relativamente simples, o biodiesel resultante pode ser utilizado diretamente em motores a diesel, sem a necessidade de modificações mecânicas (SCHUCHARDT, 1998).

Na reação de transesterificação (também denominada de alcóolise) de óleos ou gorduras, vegetais ou animais, acilglicerídeos reagem com um álcool em presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, formando uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Esse processo ocorre numa sequência de três reações consecutivas e reversíveis. O triacilglicerídeo é convertido em diacilglicerídeo, monoacilglicerídeo e finalmente glicerol, liberando a cada etapa um mol de éster. A estequiometria da reação requer três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo, entretanto, um excesso do primeiro é necessário para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos ésteres (MA e HANNA, 1999;

SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). As equações reacionais de cada etapa estão mostradas na Figura 3.1.

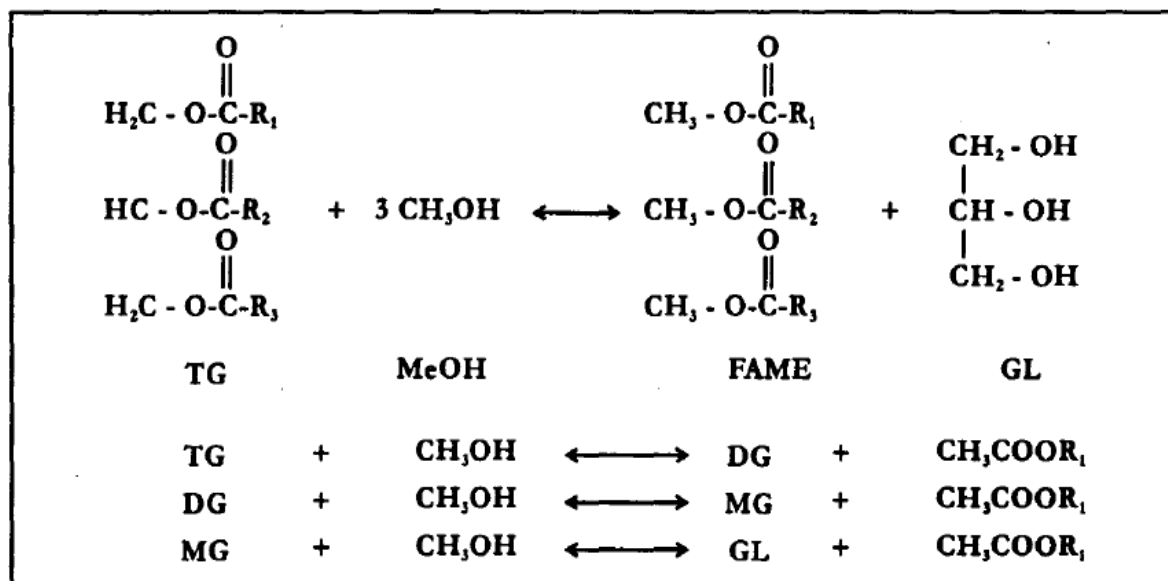


Figura 3.1 - Equações da reação de transesterificação básica de um triglicerídeo com metanol. Fonte: MOURA (2008)

É importante observar que apenas os alcoóis simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação. Dentre eles, o metanol e o etanol são os mais utilizados, principalmente, pelo custo e por suas propriedades físico-químicas (MACEDO e MACEDO, 2004).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino, observando-se ainda maior seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH. No Brasil, o NaOH é normalmente mais barato do que o KOH, porém é muito difícil decidir genericamente qual dos dois catalisadores deve ser utilizado, ficando a decisão para ser analisada caso a caso (BOOCOOCK *et al.*, 1998; NOUREDDINI *et al.*, 1997).

A catálise heterogênea tem despertado grande interesse nos setores produtivo e acadêmico-científico. Diversos exemplos de reações de esterificação e transesterificação envolvendo o uso de catalisadores poliméricos têm sido descritos na literatura. Em geral, são

utilizados polímeros reticulados funcionalizados, principalmente aqueles contendo grupos sulfônicos, como é o caso das resinas de poliestireno-divinilbenzeno sulfonadas, macro-reticuladas e gelulares (PS-DVB-SO₃H) (SOLDI *et al.*, 2008).

Ainda existem os catalisadores enzimáticos, como lipase e lipase imobilizada, que vêm se apresentando como uma alternativa promissora, entre as propostas na literatura para a obtenção de ésteres com altos rendimentos. Porém, o alto custo destes catalisadores, aliado a sua rápida desativação na presença de alcoóis, tem inviabilizado seu uso comercial (VIERA, 2005).

Seja qual for a rota escolhida, a transesterificação de óleos vegetais corresponde a uma reação reversível, e, portanto, o rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, através da otimização de fatores, tais como temperatura de reação, concentração de catalisador, bem como o excesso estequiométrico do agente de transesterificação (RAMOS *et al.*, 2003).

Após a reação é necessário efetuar a purificação do biodiesel que consiste basicamente de três etapas: decantação, lavagem e secagem. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como o catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos, tri, di e monoglicerídeos, de forma a atender as especificações regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e de Biocombustíveis, ANP, através da Resolução ANP n° 7, de 2008 (COSTA, 2009).

Embora seja relativamente simples, a transesterificação é uma rota de produção que apresenta certas desvantagens e ainda requer importantes estudos sobre seu mecanismo reacional. Como desvantagens, podemos citar o elevado preço da matéria-prima oleaginosa, que tem gerado inúmeros estudos sobre matérias-primas alternativas, e a exigência sobre a qualidade desta, que pode dificultar o processo de transesterificação básica, o mais utilizado industrialmente, caso possua elevado teor de ácidos graxos livres e água. (MARCHETTI *et al.*, 2007; KUSDIANA, SAKA, 2001). Quanto ao mecanismo reacional, notamos que o comportamento de fase exibido por este ainda não é bem conhecido, assim como são poucos os estudos na literatura que abordam a cinética das reações de transesterificação.

3.4 Parâmetros que Influenciam a Reação de Transesterificação

Embora seja reversível, o equilíbrio, na reação de transesterificação, geralmente tende a favorecer a formação do éster. Esta reação acontece essencialmente por mistura de reagentes, porém o deslocamento do equilíbrio da reação de transesterificação ou a sua velocidade podem ser influenciados por uma série de aspectos, que podem atuar isoladamente ou em conjunto (MA *et al.*, 1999), sendo eles:

- a) Razão molar de álcool e óleo;
- b) Catalisador;
- c) Pureza dos reagentes;
- d) Temperatura de reação;
- e) Natureza do álcool;
- f) Intensidade de agitação; e
- g) Uso de co-solventes orgânicos.

3.4.1 Razão Molar

A razão molar é uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento da reação. A razão estequiométrica requer três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo, produzindo um mol de glicerol e três mols de éster. No entanto, estudos mostram que por ser reversível, a reação necessita de um excesso de álcool ou a retirada de glicerol, para que esta ocorra preferencialmente no sentido da formação dos produtos (BARNWAL e SHARMA, 2004 apud COSTA, 2009), garantindo maior conversão (SCHUCHARDT *et al.*, 1995). Como a retirada de glicerol é uma operação de certa complexidade, na prática, utiliza-se excesso de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos.

Segundo a literatura, o efeito da razão molar também está associado ao tipo de catalisador utilizado. Reações de transesterificação metílica catalisadas por bases requerem razões molares de álcool e óleo que variam entre 3,3:1 a 6:1, enquanto que em reações catalisadas por ácidos, a razão molar pode chegar a valores como 30:1 (FREEDMAN *et al.*, 1984). Utilizando na transesterificação três tipos diferentes de óleo vegetal, girassol, amendoim e coco, FREEDMAN *et al.*, (1984) observou que a conversão está relacionada com a razão

molar de álcool reagindo com óleo, independente do tipo de óleo. A razão molar mais utilizada na indústria é de 6 mol de álcool para um mol de triglicerídeo (MA e HANNA 1999).

Se a razão molar for acima de 6:1, há um aumento significativo da dificuldade de separação do glicerol (ENCIMAR *et al*, 2005), pois aumenta a solubilidade deste no meio reacional. Com o glicerol em solução, o equilíbrio é deslocado no sentido de consumo dos produtos, e a conversão da reação diminui (MEHER *et al*, 2006).

3.4.2 Catalisador

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e os ácidos, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos (SUAREZ *et al.*, 2007).

A catálise básica apresenta problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões persistentes e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, como discutido anteriormente, este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes (SUAREZ *et al.*, 2007).

No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para a produção de biodiesel, pois, além da reação de transesterificação ocorrer mais rapidamente (COSTA NETO *et al.*, 2000), estes catalisadores são menos corrosivos quando comparados aos catalisadores ácidos. São também eliminados com mais facilidade do meio reacional, por neutralização com ácidos orgânicos, gerando sais insolúveis (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Os compostos mais usados como catalisadores básicos são os alcóxidos e os hidróxidos. Os alcóxidos de metais alcalinos são catalisadores mais efetivos, porém a baixa sensibilidade à umidade e o menor custo dos hidróxidos correspondentes fazem destes os preferidos em transesterificação em larga escala (SCHUCHARDT *et al.*, 1998), sendo o hidróxido de sódio e o de potássio os mais utilizados. O NaOH tem menor custo que o KOH, mas gera sais solúveis

em água, quando neutralizado com ácido. Já o KOH gera sais insolúveis, reduzindo o consumo total de água no processo, uma vez que esta poderá ser recirculada e reutilizada. Quando a neutralização é feita com ácido fosfórico, o seu precipitado pode ser uma pequena fonte de receita, ao ser vendido como fertilizante. Em geral, a quantidade de catalisador utilizada não ultrapassa 1% p de triglicerídeo e deve ser a mínima possível. Nos trabalhos de DOELL *et al* (2008), NOUREDDINI e ZHU (1997) e KUMAR *et al* (2011) foram utilizados, respectivamente, 0,05%, 0,20% e 0,25% de catalisador, em massa de óleo.

A catálise ácida é eficiente para óleos que possuem teor de ácido graxo livre superior a 1%, como é o caso dos óleos de frituras, os quais não podem ser transformados em biodiesel por catálise alcalina, visto que os ácidos graxos livres reagem com o catalisador, produzindo sabões que inibem a separação do éster da glicerina na lavagem com água (CANAKCI e GERPEN, 2001).

As reações catalisadas por ácido, apesar de apresentarem bons rendimentos, têm sido abandonadas, pois são muito lentas e requerem temperaturas acima de 100°C e tempos maiores do que três horas. Além disso, na produção industrial os catalisadores ácidos são evitados, pois corroem os equipamentos (COSTA, 2009).

Como uma alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais, novas classes foram propostas nas últimas décadas, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. Estes estudos visam à otimização dos processos industriais de alcóolise de triglicerídeos, para melhorar a atividade e diminuir a sensibilidade das espécies ativas à presença de ácidos graxos livres e água, facilitando a separação dos produtos no final da reação e possibilitando a recuperação e reutilização desses catalisadores (SUAREZ *et al.*, 2007).

Catalisadores enzimáticos, como as lipases, tornam a remoção de glicerol mais fácil e conseguem converter em ésteres alquílicos os ácidos graxos livres que estiverem, juntamente com a água, presentes nas matérias-primas. Porém, processos catalisados por enzimas ainda são significativamente mais caros (COSTA, 2009).

Há ainda os processos que ocorrem em condições supercríticas, eliminando a necessidade de catalisador e aumentando a taxa de reação. Porém são processos com altíssimos custos de produção. (SOTOFT *et al*, 2010)

3.4.3 Pureza dos Reagentes

Na transesterificação via catálise alcalina, tanto o óleo como o álcool devem ser anidros (WRIGHT *et al*, 1944 *apud* COSTA, 2009), pois a água reage com o meio, fazendo com que ocorram reações de saponificação, reduzindo a conversão em ésteres pelo consumo de catalisador e dificultando a separação do glicerol. O recomendado é o óleo ter grau de acidez menor que 1% e no máximo 0,5% de ácido graxo livre em massa de óleo (FREEDMAN, 1984; BRADSHAW e MEULY, 1942 *apud* COSTA, 2009 e FEUGE e GROSS, 1949 *apud* COSTA, 2009).

Além de aumentar a viscosidade do produto final, outros componentes presentes no óleo, tais como fosfolipídeos, esteróis e, principalmente, água e ácidos graxos livres, afetam consideravelmente o rendimento da reação. Na reação de transesterificação do óleo cru, a conversão é próxima a 67 a 81%, e na do óleo refinado é de 95 a 98% (FREEDMAN, 1984).

3.4.4 Temperatura de Reação

A temperatura é uma das variáveis que mais influencia a velocidade e o rendimento da reação de transesterificação. Normalmente a reação é conduzida a baixas temperaturas, em torno de 40 a 70°C, tendo como limite superior a temperatura do ponto de ebulição do álcool utilizado à pressão atmosférica. Contudo, um aumento na temperatura de reação, especialmente para a temperatura supercrítica do álcool, traz uma influencia favorável na conversão dos ésteres (KUSDIANA e SAKA, 2001). A temperatura a ser utilizada na transesterificação também varia com o tipo de óleo vegetal em questão (MEHER, 2006).

3.4.5 Natureza do Álcool

É importante salientar que, apenas os alcoóis simples, tais como, metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, devem ser utilizados na transesterificação. Dentre esses, o metanol e o etanol são os mais utilizados. A utilização de metanol na transesterificação é, geralmente, preferida por razões econômicas e técnicas. De fato, o metanol tem um custo menor que o etanol anidro e possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última

propriedade torna mais fácil a separação entre o éster e a glicerina (MACEDO e MACEDO, 2004).

Na transesterificação com etanol, há a formação de uma emulsão estável (MEHER *et al*, 2006). Metanol e etanol não são miscíveis com óleo à temperatura ambiente. Tal fato faz com que a mistura reacional tenha que ser agitada mecanicamente, para que a transferência de massa necessária à reação seja conseguida. No caso da metanólise, a emulsão logo se separa, formando uma camada inferior rica em glicerol e uma camada superior rica em ésteres metílicos. Já na etanólise, o fato do etanol possuir um grupo apolar maior que o do metanol pode explicar a maior estabilidade dessa emulsão, que não se quebra facilmente e torna mais difícil a separação e purificação do éster. Entretanto, se a concentração de diglicerídeos e monoglicerídeos for muito baixa na etanólise, a emulsão torna-se instável; daí a necessidade da reação ser a mais completa possível, para que seja reduzida ao máximo a concentração desses intermediários. (MEHER, 2006)

Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade.

Vale salientar que, no Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool de forma disseminada em todo território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, entre o abastecimento de etanol e o abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar numa decisão. De fato, o uso do etanol é vantajoso ambientalmente em relação ao uso do metanol, quando este álcool é obtido a partir do petróleo. No entanto, é importante lembrar que o metanol também pode ser produzido a partir de biomassa, através de sua gaseificação. (ALBUQUERQUE, 2006).

No presente trabalho, considerou-se a transesterificação utilizando-se metanol. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** resume algumas vantagens e desvantagens na utilização de cada um desses alcoóis.

Tabela 3.4 - Vantagens e desvantagens do uso do metanol e etanol na transesterificação. Fonte: (RIBEIRO, 2010)

Metanol	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • O consumo no processo de transesterificação é cerca de 45 % menor que o de etanol anidro; • Preço menor; • Mais reativo; • Para uma mesma taxa de conversão, utiliza menos da metade do tempo do etanol; • Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor da rota metílica é 20% do da rota etílica e o consumo de energia elétrica é menos da metade; • Para uma mesma produtividade e qualidade, o volume dos equipamentos da rota metílica é cerca de 25% do da rota etílica; 	<ul style="list-style-type: none"> • Bastante tóxico; • Maior risco de incêndio (mais volátil e chama invisível); • Apesar de poder ser produzido a partir de biomassa é tradicionalmente um produto fóssil.
Etanol	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Produção já consolidada; • Biodiesel produzido tem maior índice de cetano e maior lubrificidade que o do metanol; • Gera maior ocupação e renda no campo; • Menos tóxico que o metanol; • Menor risco de incêndios, em relação ao metanol. 	<ul style="list-style-type: none"> • Seus ésteres possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação; • Maiores gastos energéticos e com equipamentos, devido à azeotropia quando misturado à água; • Os custos de produção podem ser até 100% maiores que o biodiesel metílico.

3.4.6 Intensidade de Agitação

Um fator importante no processo de transesterificação é o grau de mistura entre o álcool e os triglicerídeos. Estas duas fases não são miscíveis e formam duas camadas líquidas sobrepostas, quando introduzidas em um reator. Uma agitação mecânica é normalmente aplicada para aumentar o contato entre os reagentes, resultando em um aumento na taxa de transferência de massa. Porém variações na intensidade de agitação alteram a cinética da reação de transesterificação.

Apesar do uso de agitação mecânica, ultrassom e outros tipos de recursos para ampliar a taxa de transferência de massa terem sido abordados em estudos da cinética da reação, o efeito da intensidade da agitação na cinética de transesterificação ainda não está completamente identificado. Uma compreensão maior deste será uma valiosa ferramenta para projeto e *scale up* de processo. (NOUREDDINI E ZHU, 1997). A princípio, tem-se concluído que a agitação só é significativa num primeiro momento da reação, não sendo mais necessária após certo tempo (MEHER, 2006).

3.4.7 Uso de Co-solventes Orgânicos

Um dos principais problemas existentes na reação de transesterificação é a baixa miscibilidade dos reagentes. Os óleos e os alcoóis que são utilizados para a produção de biodiesel formam uma mistura não homogênea, devido à diferença de polaridade de suas estruturas químicas. Assim, é formada uma dispersão de óleo em metanol, na qual a probabilidade e a taxa de colisão entre as moléculas de glicerídeo e o íon metóxido (formado pela reação do metanol com o catalisador alcalino, NaOH ou KOH) são menores que as desejadas. Tal fato é responsável por longos tempos de reação e altos custos de produção e de capital. (ÇAGLAR, 2007)

A introdução de um co-solvente, possibilitando a ocorrência da reação em uma única fase, é utilizada para aumentar a transferência de massa entre os reagentes em um processo contínuo de transesterificação, assim como o uso de ultrassom de baixa frequência, membranas como meio reacional e microondas. BOOCOOCK *et al* (1998) propuseram um modelo no qual a

introdução de um co-solvente cíclico no meio reacional aumentava a miscibilidade entre o óleo e o álcool, tornando o meio homogêneo.

Os co-solventes utilizados devem ter ponto de ebulição próximo ao do solvente da reação (BOOCOCK *et al*, 1996). Neste trabalho, o co-solvente analisado será o tetrahidrofurano, THF. Este composto tem ponto de ebulição igual a 67°C à 1 atm, sendo, portanto, bem próximo ao do metanol ($T_{eb} = 65^{\circ}\text{C}$), possibilitando que ambos sejam reciclados após a reação em uma mesma etapa do processo. Além disso, o THF não é tóxico, é pouco reativo e pode ser obtido a partir de biomassa. Sua produção mais usual envolve a ciclização de pentoses para produzir inicialmente o furfural. Este é descarbonilado e o furano resultante é hidrogenado, produzindo THF (BOOCOCK *et al*, 1996).

ÇAGLĀR (2007), em seu trabalho utilizando óleo de colza, metanol, KOH e THF com 99,7% de pureza, investigou algumas variáveis reacionais, como tempo de reação e razão volumétrica de óleo e THF. Ele concluiu que com a razão de óleo e THF de 1:0,5, para uma reação de transesterificação sem agitação, realizada a 23°C e 1 atm, é capaz de se obter uma conversão mássica de 99,89% em biodiesel, em apenas 10 min. Com este tempo de reação bem menor que o dos processos convencionais e com a reação ocorrendo em uma única fase, pode-se, em princípio, reduzir os custos de operação e de capitais fixos do processo.

KUMAR *et al* (2011) estudaram a cinética de transesterificação de dois óleos não cosmetíveis, o de jatropha e o de mahua, usando metanol, THF e 1% p de KOH como catalisador. A razão molar de metanol/óleo e volumétrica de THF/metanol utilizadas foram, respectivamente, de 6:1 e 1,25:1, respectivamente. As cinéticas foram modeladas como uma reação de etapa única, sendo de primeira ordem em relação à concentração de triglicerídeo e de segunda ordem em relação a do álcool. A quantidade de ácidos graxos livres presentes nos óleos foi reduzida para menos de 1%.

A presença do co-solvente, THF, aumentou a taxa de reação da transesterificação do óleo de mahua de 0,08 para 1,17 $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-2}$, a 28°C, e de 0,43 para 3,18 $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-2}$, a 45°C. Já para o óleo de jatropha, o aumento da taxa de transesterificação foi de 0,50 para 2,76 $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-2}$, a 28°C, e de 1,26 para 4,56 $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-2}$, a 45°C.

Esse estudo também mostrou que a cinética de transesterificação é altamente dependente do tipo de óleo usado – tanto de sua composição de ácidos graxos, como da quantidade relativa de tri, di e monoglicerídeos presentes, da natureza e da quantidade do

catalisador utilizado, da temperatura de reação, do grau de mistura e do co-solvente. Este último teve pouca influência sobre a transesterificação do óleo de jatropha; logo, seu uso não seria adequado para esse óleo, não compensando, provavelmente, os custos envolvidos com a separação de grandes quantidades de THF da mistura reacional. Porém, para o óleo de mahua, a conversão da reação sofre grande influência com a presença do THF, principalmente, a 28°C.

Tabela 3.5 – Influência do THF na taxa de transesterificação dos óleos de Mahua e Jatropha a 28 e 45°C. Fonte: KUMAR *et al* (2011)

Óleo	Temperatura reacional (°C)	Aumento da taxa reacional com THF
Mahua	28	14,6
Mahua	45	7,5
Jatropha	28	5,5
Jatropha	45	3,6

O estudo ainda mostra a variação na taxa de transesterificação usando THF junto a diferentes tipos de óleo. Podemos observar, na Tabela 3.6, que as taxas com maiores ganhos foram as da transesterificação dos óleos de soja e canola, respectivamente.

Tabela 3.6 – Influência do THF na taxa de transesterificação de diferentes tipos de óleos. Fonte: KUMAR *et al* (2011)

Razão entre as taxas ($k_{\text{THF}}/k_{\text{THF-free}}$)			Temperatura reacional (°C)	Modelo cinético usado	Óleo vegetal
k_1	k_2	k_3			
1084	632	574	50	Três etapas	Soja
120	-	-	20	Etapa única	Canola
14,6	-	-	28	Etapa única	Mahua
7,5	-	-	45	Etapa única	Mahua
5,5	-	-	28	Etapa única	Jatropha
3,6	-	-	45	Etapa única	Jatropha

DOELL *et al* (2008) estudaram os parâmetros cinéticos da transesterificação do óleo de soja em quatro temperaturas diferentes do intervalo de 23 a 50°C. A adição de THF e uma alta razão molar de metanol e óleo (27:1) foram usadas, para garantir um meio reacional homogêneo, e a concentração do catalisador utilizado, metóxido de sódio foi de apenas 0,05%p, em base de óleo, sendo 50 vezes menor em mol . L⁻¹ que as concentrações utilizadas em outros estudos. O modelo cinético utilizado considerou, nas três etapas reacionais, apenas as reações diretas. A 23°C, as taxas de velocidade de conversão dos tri, di e monoglicerídeos foram, respectivamente, 6,3, 15,3 e 13,0 L . mol⁻¹ . min⁻¹. Esses valores, a 50°C, aumentaram para 54,2, 136 e 139L . mol⁻¹ . min⁻¹, respectivamente. As energias de ativação das três reações foram consideradas iguais a 63 kJ . mol⁻¹.

3.5 Estudos sobre Mecanismo, Cinética e Comportamento de Fases da Transesterificação

3.5.1 Mecanismo Reacional da Transesterificação

O mecanismo de transesterificação ocorre em três passos, conforme descrito na Figura 3.2. O primeiro passo envolve o ataque nucleofílico do íon alcóxido ao carbono da carbonila da molécula do triglicerídeo, resultando na formação de um intermediário tetraédrico. No segundo passo, a reação deste intermediário com o álcool produz mais um íon alcóxido. E, finalmente, no último passo ocorre o rearranjo do intermediário tetraédrico, dando origem a uma molécula de éster e a molécula de um diglicerídeo.

O mesmo mecanismo descrito abaixo para o triglicerídeo repete-se com o diglicerídeo, levando a formação de um éster e um monoglicerídeo, e com este último, levando a formação de um éster e de uma molécula de glicerol, regenerando, ainda, o catalisador.

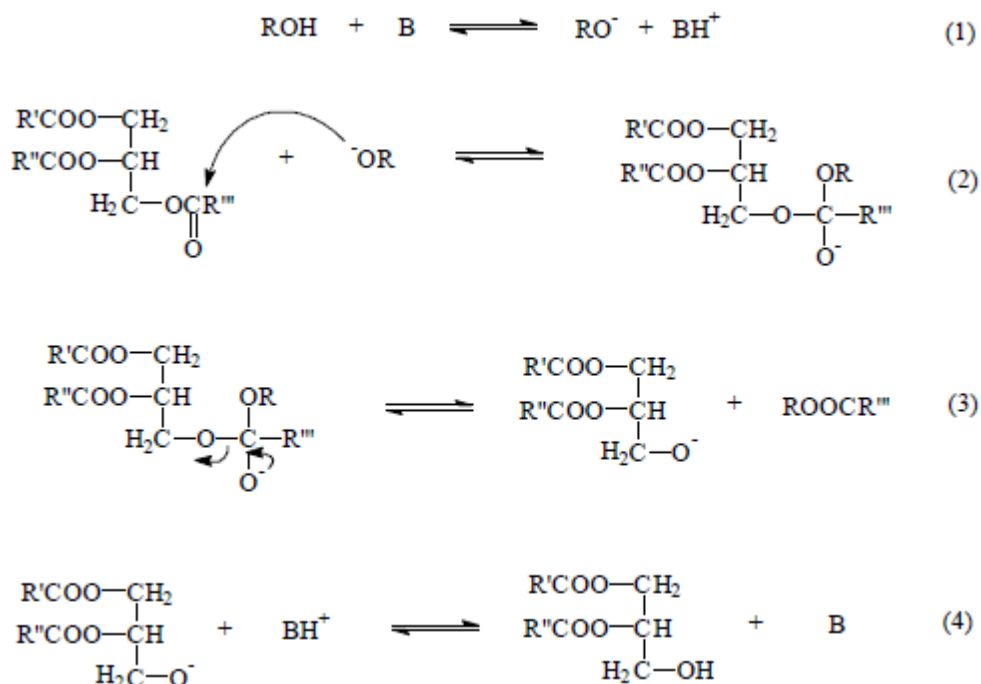


Figura 3.2 - Mecanismo de transesterificação básica. Fonte: Schuchardt (1998)

3.5.2 Cinética da Transesterificação e Comportamento de Fases na Mistura Reacional

Ao examinar a curva da composição da mistura reacional de uma transesterificação de óleo de soja com metanol, a 50°C, NOUREDDINI e ZHU (1997) identificaram uma curva sigmoideal para a produção de ésteres metílicos e glicerol. Esta indica um comportamento típico de reações autocatalíticas ou reações que exibem mudanças de mecanismo. Como a reação de transesterificação de triglicerídeos não é conhecida como uma reação auto-catalítica, a segunda possibilidade foi tomada como hipótese nesse trabalho. A curva sigmoideal indica que a reação é lenta no início, sendo seguida de um repentino aumento de sua velocidade e, finalmente, exibe uma taxa menor quando se aproxima do equilíbrio, como indica a Figura 3.3.

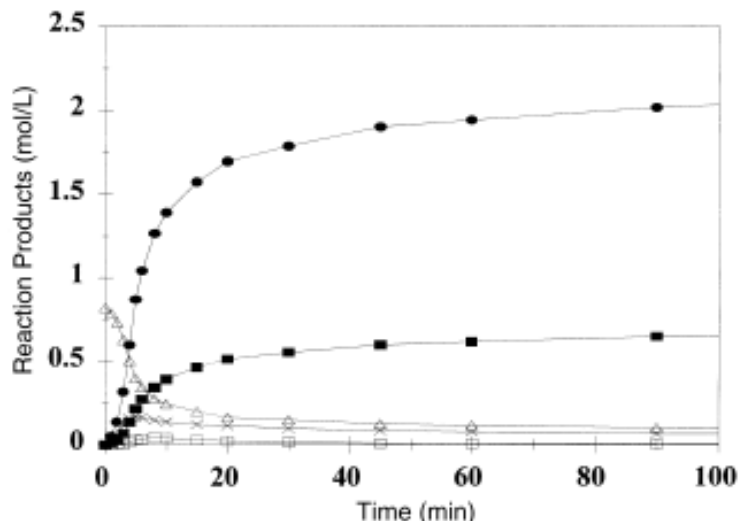


Figura 3.3 – Composição da mistura reacional da transesterificação do óleo de soja, a 50°C e $N_{Re} = 6200$. Fonte: NOUREDDINI e ZHU (1997).

Pela hipótese sugerida, teríamos inicialmente uma etapa controlada pela transferência de massa (lenta), seguida por uma etapa controlada pela cinética (rápida), seguida pelo equilíbrio, etapa em cujo início já se observa uma desaceleração da reação.

Na reação de transesterificação, os reagentes formam, inicialmente, um sistema de duas fases líquidas. A reação é controlada por transferência de massa e, se esta for pequena entre as fases, o resultado é uma taxa de reação baixa; daí a importância da agitação nesta etapa. À medida que os ésteres metílicos são formados, o sistema vai se tornando unifásico, já que eles funcionam como um solvente mútuo entre as fases. Uma vez estabelecida uma única fase, a influência da agitação sobre a reação torna-se insignificante, passando a predominar a influência da temperatura sobre esta – etapa cineticamente controlada.

Uma temperatura inicial mais elevada também pode reduzir o efeito inicial de transferência de massa lenta, uma vez que as duas primeiras etapas possuem, na reação direta, maior energia de ativação. Tal fato favorece o deslocamento do equilíbrio para a formação de produtos. NOUREDDINI e ZHU (1997) relataram nesse mesmo trabalho que a região controlada pela transferência de massa na reação diminui de 55 para 20 min, quando a temperatura reacional é elevada de 30 para 60°C, à N_{Re} igual a 3100. E, se combinarmos os

dois fatores, ou seja, quando a reação é realizada a 70°C e N_{Re} igual a 12400, o tempo de predomínio da região controlada por transferência de massa é irrisório.

Esses estudos de NOUREDDINI e ZHU (1997) têm grande relevância. Além de relatar a composição da mistura reacional, eles determinaram os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Dados de transesterificação do óleo de soja. Fonte: NOUREDDINI e ZHU (1997)

Reação	Energia de ativação (kcal/kgmol)	Fator pré-exponencial
TG → DG	13145	$3,93 \cdot 10^7$
DG → TG	9932	$5,78 \cdot 10^5$
DG → MG	19860	$5,91 \cdot 10^{12}$
MG → DG	14639	$9,89 \cdot 10^9$
MG → GL	6421	$5,36 \cdot 10^3$
GL → MG	9588	$2,15 \cdot 10^4$

Os estudos realizados sobre a adição de um co-solvente na mistura reacional têm como objetivo obter um sistema unifásico mais rapidamente, ou evitar o uso de altas temperaturas e altos níveis de agitação durante o processo. Neste caso, são necessários estudos que comparem viabilidade técnica e econômica de cada abordagem.

Um importante trabalho que também ilustra esse comportamento de fases é o de ZHOU e BOOCOOCK (2006). Neste, um corante polar comestível de cor vermelha foi utilizado para a observação o comportamento de fases na metanólise, etanólise e butanólise. O experimento mostrou que, nas reações de metanólise e etanólise, as duas fases iniciais – álcool e óleo – após certo tempo, transformam-se em uma emulsão e, finalmente, a mistura volta a exibir duas fases: uma rica em glicerol e, a outra, em biodiesel. Apesar de a etanólise levar menos tempo para formar a emulsão, esta se mostra mais estável e dificulta a separação da fase rica em glicerol. Já a butanólise, ocorre em uma única fase ao longo de toda a reação. Assim, vemos que a natureza do álcool interfere no comportamento das fases na transesterificação. Também podemos concluir, com base na separação da fase rica em glicerol ao final da reação, que este não atua como agente inibidor da reação.

FREEDMAN *et al* (1986) compararam duas reações de transesterificação do óleo de soja: uma butanólise, catalisada por butóxido de sódio, a 30°C; e uma metanólise catalisada por metóxido de sódio, a 40°C. A primeira reação seguiu uma cinética de segunda ordem e, em torno de 15 a 20 s, já tinha atingido uma conversão de 50%. Já a segunda reação, além de ser muito mais lenta, tendo atingido 55% de conversão apenas após 10 min, desviou-se significativamente do modelo cinético de segunda ordem. Em particular houve um surgimento de ésteres metílicos sem as magnitudes esperadas de aumento ou decréscimo nas concentrações dos intermediários, mono e diglicerídeos. Esses autores propuseram, então, um mecanismo envolvendo reação paralela ou de derivação (“shunt”), no qual algumas moléculas de triglicerídeos seriam atacadas por três íons metóxidos simultaneamente. Esse modelo se ajustou de forma bem melhor aos dados experimentais disponíveis. Porém, para BOOCOCK *et al* (1996), esse mecanismo é altamente improvável, não havendo razão plausível para que três íons metóxidos ajam em conjunto. Conclui-se, então, que o mecanismo de reação de transesterificação de triglicerídeos necessita de estudos adicionais.

BOOCOCK *et al* (1996) em seu trabalho também discutiu aspectos de grande relevância sobre o comportamento da transesterificação de triglicerídeos, inclusive sobre o trabalho anteriormente relatado. Eles destacaram três importantes características, relacionadas àqueles dados cinéticos: há um intervalo (“lag-time”) significativo de 3 a 4 min, antes do aparecimento de ésteres metílicos; a velocidade da metanólise é de 12 a 16 vezes menor que a da butanólise, mesmo desconsiderando-se o intervalo inicial; e, embora não mencionado anteriormente, ambas as reações tornam-se muito lenta a cerca de 70% de conversão – isto ocorreu, na metanólise, após 20 min.

A explicação das duas primeiras anomalias reside na natureza física da mistura reacional inicial. Enquanto o sistema óleo de soja - butanol é completamente miscível, o sistema óleo de soja e metanol exibe duas fases distintas e a solubilidade do metanol no óleo é muito baixa. Como o catalisador se encontra na fase rica em metanol, a reação é limitada pela concentração de óleo nesta fase (BOOCOCK *et al*, 1996).

A terceira anomalia pode ser explicada através da formação dos intermediários, mono e diglicerídeos, sem utilizar a teoria da reação paralela ou de derivação. Esses intermediários contêm dois ou um grupo hidroxila, respectivamente, e, portanto, possuem uma maior afinidade com a fase rica em metanol do que com a fase rica em óleo. Uma vez formados na fase rica em metanol, eles continuam a reagir nesta fase, sem se transferirem de volta para a fase óleo,

umentando a concentração de reagentes na fase que possui o catalisador. Porém essa concentração, mesmo na mistura vigorosamente agitada, não atinge a máxima predita por uma cinética de segunda ordem (BOOCOOCK *et al.*, 1996).

3.6 Utilização de Simuladores de Processos no Estudo da Transesterificação para Produção de Biodiesel

Segundo MA e HANNA (1999), para que o preço do biodiesel seja competitivo, são necessários estudos aprofundados para adaptação das diferentes matérias-primas (óleos vegetais, óleos residuais de fritura, etc.) aos processos contínuos de transesterificação. Também é necessária que seja realizada a recuperação do glicerol com alta pureza.

O grau de complexidade dos diversos equipamentos e correntes de escoamento envolvidos requer o uso de programas computacionais para a solução de balanços de massa e energia de plantas industriais. Os simuladores de processo comerciais são usados com frequência na indústria de processamento de petróleo e gás natural, contribuindo para a otimização das unidades de processamento reais (OLIVEIRA *et al.*, 1999).

A análise de um processo químico nas mais diversas formas envolve a representação matemática dos fenômenos físicos e químicos que constituem o processo real. Neste sentido, os simuladores comerciais constituem-se em importante ferramenta para o engenheiro químico de processo e de projeto. Atualmente, por serem dotados de alta capacidade de cálculo, interface gráfica, extenso banco de dados e custo relativamente baixo, os programas de simulação são amplamente difundidos para análise, projeto, otimização, controle e treinamento de operadores nos processos ou nas plantas químicas (SANTANA, 2008). Com os simuladores, é possível construir-se plantas virtuais para a realização de diversos estudos sobre processos e equipamentos, economizando-se de forma expressiva tempo e capital.

No trabalho de SANTANA (2008), foi utilizado o simulador Aspen/ HYSYS para avaliar o desempenho das etapas de transesterificação e separação na produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de quatro matérias-primas diferentes: soja, mamona, dendê e pinhão manso. Esse trabalho utilizou dados cinéticos nas reações de transesterificação de NOUREDDINI e ZHOU (1997). Além disso, realizou um levantamento de dados termodinâmicos existentes para o equilíbrio líquido-líquido dos componentes presentes no

processo de produção do biodiesel. A partir dos dados resultantes da simulação, foram obtidos os custos de produção do biodiesel oriundo de cada matéria-prima em estudo. A simulação proposta por SANTANA (2008) se mostrou mais simples do que as encontradas em outros trabalhos (ZHANG *et al*, 2003; WEST *et al*, 2008; HAAS *et al*, 2006), quanto à escolha dos equipamentos para as etapas de separação e purificação do biodiesel e tão eficiente quanto às demais. Tal simulação não utiliza torres de destilação, substituindo estas por separadores tipo flash, o que torna menor o custo do processo com equipamentos.

Assim como no trabalho de SANTANA (2008), o simulador de processos utilizado neste trabalho foi o Aspen/HYSYS 2006. Ele é utilizado em diversas empresas – nacionais e estrangeiras – e em muitas universidades -, tanto para atividade de análise, quanto para a de projeto. Dentre suas características, podem ser destacadas:

- Amplo funcionamento em ambiente Windows;
- Serviço DDE (*Dynamic Data Exchange*) para transferência dinâmica de dados entre programas, como, por exemplo, o Matlab;
- Operação modular;
- Algoritmo de solução não seqüencial.

Embora o simulador não apresente em seu banco de dados moléculas mais complexas, como as de tri, di e monoglicerídeos, estas podem ser criadas e suas propriedades físicas podem ser calculadas pelo simulador, através do método de contribuição de grupos UNIFAC, ou simplesmente ter seus valores obtidos de trabalhos experimentais na literatura introduzidos, como foi feito neste trabalho. A vantagem desta segunda opção é evitar grandes desvios, uma vez que o Aspen/HYSYS tende a superestimar tais propriedades (APOSTOLAKOU *et al*, 2009).

3.7 Avaliação Econômica da Produção de Biodiesel

3.7.1 Introdução

O desempenho econômico previsto para um processo pode ser medido através de critérios expressos por funções do tipo lucro ou custo. Existem diversos critérios de avaliação econômica descritos na literatura especializada e praticados nas empresas, e que são utilizados

diferentemente de acordo com as circunstâncias (TURTON *et al*, 2003). Dentre os mais conhecidos estão:

- Medida de Retorno sobre o Investimento (RSI);
- Medida de Período de Retorno (Payback Period); e
- Medida do Lucro do Empreendimento (Venture Profit) (PERLINGEIRO, 2005).

No presente trabalho o critério utilizado foi o *Venture Profit* ou Lucro do Empreendimento, LE. Trata-se de um lucro relativo que estima a vantagem de investir no processo industrial, sujeito a um risco comercial, em detrimento de outro investimento que oferece uma taxa de retorno garantida i [$(\$/a)/\$$ investido], com risco zero (PERLINGEIRO, 2005). Este critério foi escolhido por apresentar, de forma explícita, variáveis facilmente obtidas a partir de resultados de dimensionamento e simulação de processos, como: receita, custo com matérias-primas, custo com utilidades e com equipamentos.

3.7.2 Definição da Função Lucro do Empreendimento

A seguir, encontra-se descrito o modo como PERLINGEIRO (2005) define a função Lucro do Empreendimento, considerando suas simplificações e estimativas de imposto de renda, taxa de depreciação e tempo de vida da planta. Tal descrição se faz necessária para determinar os fatores a , b e c , os quais precedem, respectivamente, às parcelas relacionadas à receita, aos custos com matéria-prima, reagentes e utilidades e aos custos de equipamentos da função Lucro do Empreendimento, em $\text{US}\$/a$, utilizada neste trabalho como função objetivo.

A primeira avaliação do potencial econômico do processo é feita através da margem bruta, MB, dada pela diferença entre a receita e o custo da matéria-prima.

$$MB = R - C_{mp} \$/a$$

(Eq.2)

Sendo $MB > 0$, o projeto pode prosseguir com o seu dimensionamento e a inclusão dos demais custos que, somados, resultam no custo total, C_{tot} . A diferença entre a receita (R) e o custo total (C_{tot}) é o Lucro Bruto.

$$LB = R - C_{tot} \$/a$$

(Eq.3)

O lucro bruto não avalia definitivamente o desempenho do empreendimento, pois não contabiliza a depreciação, D \$/a

$$D = e \cdot I_{\text{dir}} \text{ \$/a}$$

(Eq.4)

Onde, e [(\$/a)/\$ investido] é a taxa de depreciação e I_{dir} é o investimento direto. Quando a dedução é feita, tem-se o lucro líquido antes do imposto de renda (LA \$/a).

$$LA = LB - D \text{ \$/a}$$

(Eq.5)

A dedução do imposto de renda (IR \$/a) corresponde a uma taxa anual de imposto de renda, t [(\$/a)/\$ investido], aplicada sobre o lucro tributável ($LB - D_f$). Este, por sua vez, corresponde à diferença entre o lucro bruto e a depreciação fiscal, D_f , que é uma depreciação calculada com uma taxa d [(\$/a)/\$ investido] estipulada por autoridades tributárias.

$$D_f = d \cdot I_{\text{dir}} \text{ \$/a}$$

(Eq.6)

$$IR = t (LB - D_f) \text{ \$/a}$$

(Eq.7)

Assim, tem-se o lucro líquido depois do imposto de renda, LD \$/a.

$$LD = LA - IR \text{ \$/a}$$

(Eq.8)

Se este for positivo, o investimento no processo é rentável. Neste ponto se inicia a caracterização do Lucro do Empreendimento como um critério comparativo. Inicialmente, é deduzida, contabilmente, uma parcela equivalente ao que a empresa lucraria com outro empreendimento que lhe garanta uma taxa de retorno i [(\$/a)/\$ investido] sobre o investimento total, I_{tot} no processo. Essa parcela é denominada retorno sobre o investimento alternativo:

$$RI = i \cdot I_{\text{tot}} \text{ \$/a}$$

(Eq.9)

Como consequência, tem-se o lucro líquido descontado o retorno sobre o investimento alternativo:

$$LL = LD - RI \$/a$$

(Eq.10)

Finalmente, há que se deduzir, contabilmente, uma parcela referente ao risco comercial, que a empresa entende correr com o empreendimento. Essa parcela é denominada compensação pelo risco, CR $\$/a$, estimada aplicando ao I_{tot} uma taxa de risco, h [$(\$/a)/\$$ investido]

$$CR = h \cdot I_{tot} \$/a$$

(Eq.11)

As taxas i e h podem ser somadas gerando a taxa de retorno com risco, i_m , podendo-se definir a taxa de retorno sobre o investimento com risco como:

$$RIR = i_m \cdot I_{tot} \$/a$$

(Eq.12)

O Lucro do Empreendimento (LE) vem a ser, então, o Lucro Bruto (LB), deduzidos a Depreciação (D), o Imposto de Renda (IR), o Retorno sobre o Investimento Alternativo (RI) e a Compensação pelo Risco (CR):

$$LE = LB - (D + IR + RI + CR) \$/a$$

(Eq.13)

ou

$$LE = LB - (D + IR + RIR)$$

(Eq.14)

Nesta etapa da obtenção da função do lucro, foram adotadas as seguintes estimativas (PERLINGEIRO, 2005):

$$D = 0,10 I_{fixo}; RIR = 0,10 I_{tot}; t = 0,5$$

logo,

$$LE = 0,5 (R - C_{tot} - 0,10 I_{fixo}) - 0,5 I_{tot}$$

(Eq.15)

Um valor positivo de LE significa que o investimento no processo, com uma taxa de risco h , deverá ser mais vantajoso do que o investimento alternativo, que oferece uma taxa de retorno i e risco zero. Essa equação pode ser expressa através de parâmetros do dimensionamento do processo, apresentando a seguinte forma:

$$R = a.R - b (C_{mp} + C_{util}) - c.C_{eq}$$

(Eq.16)

na qual R é a Receita; C_{mp} é o custo com matéria-prima e reagentes; C_{util} é o custo com utilidades; e C_{eq} corresponde ao investimento nos equipamentos. Os coeficientes a, b e c dependem dos detalhes de cada processo e da forma como são realizadas as estimativas econômicas (PERLINGEIRO, 2005).

3.7.3 Estimativas Econômicas

As estimativas econômicas podem ser classificadas nas seguintes categorias, de acordo com a *AACE Recommended Practice n° 17R – 97* (TURTON *et al*, 2003):

- Estimativa de ordem de magnitude – baseia-se na informação de custos de um processo completo, tomado a partir de plantas já existentes. Esse custo é então ajustado, através de fatores de escala relacionados à capacidade, inflação, etc., para a planta a ser construída;
- Estimativa de estudo – são estimados os principais equipamentos do processo, incluindo bombas, compressores e turbinas, colunas e vasos, trocadores de calor, etc. Cada parte dos equipamentos é superficialmente dimensionada e, assim, os custos são calculados de forma aproximada. O custo total dos equipamentos é então integrado, para dar origem ao custo de capital estimado;
- Estimativa preliminar – requer dados mais precisos sobre as dimensões dos principais equipamentos que os utilizados na estimativa de estudo. Além disso, são estimados a

disposição aproximada dos equipamentos, as tubulações, a instrumentação, as instalações elétricas e os off-sites;

- Estimativa definitiva – são feitas as especificações preliminares de todos os equipamentos, utilidades, parte instrumental e elétrica e off-sites;
- Estimativa detalhada – requer uma engenharia completa de processos e todos os relatos de off-sites e utilidades. As cotações dos fornecedores para todos os itens de processo a serem obtidos também compõem esta estimativa e, ao final desta, a planta está pronta para entrar em fase de construção.

Para os objetivos desse estudo e, conseqüentemente, para o grau de detalhamento desejado, será usada a Estimativa de estudo. Esta possui uma faixa de precisão que varia entre -20% e 30%. Resultados como esses são uma avaliação preliminar do processo. Eles não descrevem precisamente a rentabilidade final de uma planta química, mas podem ser usados como uma ferramenta para comparar diversas alternativas de processo entre si. (TURTON *et al.*, 2003).

3.7.4 Estimativas dos Custos

O Custo Total é a soma dos diversos custos presentes no empreendimento. Incluem os Custos de Produção (C_{prod}) e os Custos Gerais (C_{gerais}). Os Custos de Produção (C_{prod}) incluem os Custos Diretos (C_{dir}) e os Custos Fixos (C_{fixos}). Os custos são aqueles diretamente proporcionais à produção. Incluem custos com matéria-prima e reagentes (C_{mp}), com utilidades (C_{util}), com manutenção (C_{manut}), com suprimentos operacionais (C_{supr}), com mão-de-obra operacional e de supervisão (C_{mobra}), com administração (C_{adm}), com a utilização de laboratórios (C_{lab}), com patentes e royalties (C_{roy}). Os custos com matéria-prima e reagentes e com utilidades são calculados pelo produto entre o preço unitário do item e a quantidade anual produzida. Os custos unitários com utilidades e com matéria-prima e reagentes estão na Tabela 3.9 – Preço de utilidades. Fonte: TURTON *et al* (2003) e Tabela 3.10. Os demais custos diretos são estimados conforme Tabela 3.10 (PERLINGEIRO, 2005).

Tabela 3.8 – Preços de matéria-prima e reagentes. Fonte: SKARLIS *et al* (2012)

Matéria-prima ou reagentes	Valor (US\$/t)
Óleo de soja	804,00
Metanol	536,00
THF	1.500,00
NaOH	938,00
Água	1,34

Tabela 3.9 – Preço de utilidades. Fonte: TURTON *et al* (2003)

Utilidades	Valor (US\$/GJ)
Vapor	7,78
Água de resfriamento	0,354

Tabela 3.10 - Estimativa dos custos diretos. Fonte: PERLINGEIRO (2005)

C_{tot}	$= C_{prod} + C_{gerais}$
C_{prod}	$= C_{dir} + I_{fixo}$
C_{dir}	$= (C_{mp} + C_{util}) + C_{manut} + C_{supr} + (C_{mobra} + C_{adm} + C_{lab}) + C_{roy}$
C_{manut}	$= 0,04 I_{fixo}$
C_{supr}	$= 0,15 C_{manut} = 0,006 I_{fixo}$
C_{adm}	$= 0,20 C_{mobra}$
C_{lab}	$= 0,15 C_{mobra}$
C_{mobra}	$= 0,20 C_{tot}$
C_{dir}	$= (C_{mp} + C_{util}) + 0,046 I_{fixo} + 0,27 C_{tot}$
C_{fixos}	$= C_{imp} + C_{seg} + C_{alug} + C_{jur}$
$C_{imp} + C_{seg}$	$= 0,03 I_{fixo}$
$C_{alug} = C_{jur}$	$= 0$
C_{fixos}	$= 0,03 I_{fixo}$
C_{prod}	$= (C_{mp} + C_{util}) + 0,076 I_{fixo} + 0,27 C_{tot}$
C_{gerais}	$= 0,025 R$
C_{tot}	$= (C_{mp} + C_{util}) + 0,076 I_{fixo} + 0,27 C_{tot} + 0,025 R$
C_{tot}	$= 1,37 (C_{mp} + C_{util}) + 0,104 I_{fixo} + 0,034 R$

LB	$= 0,97 R - 1,37 (C_{mp} + C_{util}) - 0,104 I_{fixo}$
LE	$= 0,5 [0,97 R - 1,37 (C_{mp} + C_{util}) - 0,204 I_{fixo}] - 0,1 I_{tot}$

Vê-se, então, que C_{dir} fica expresso em termos de C_{mp} , C_{util} , I_{fixo} e do próprio C_{tot} . Os custos fixos (C_{fixos}) são aqueles que permanecem mesmo com a produção interrompida e incluem impostos (C_{imp}), seguros (C_{seg}), aluguéis (C_{alug}) e juros (C_{jur}). Na estimativa mostrada na Tabela 3.10, o C_{fixos} fica expresso apenas em termos de I_{fixo} e, conseqüentemente, C_{prod} fica expresso em termos de C_{mp} , C_{util} , I_{fixo} e C_{tot} . Os Custos Gerais correspondem às despesas administrativas que incluem salários de executivos e auxiliares, material de escritório, comunicações e outros, que se encontram relacionados apenas com a Receita (R). Reunindo-se C_{prod} e C_{gerais} , resulta C_{tot} em termos de C_{mp} , C_{util} , I_{fixo} e R. Substituindo-se na expressão de LB juntamente com D e RIR, que são funções de I_{fixo} , resulta a expressão de LE em termos apenas de C_{mp} , C_{util} , I_{fixo} e I_{tot} . Como R, C_{mp} e C_{util} podem ser calculados com facilidade, o prosseguimento deste detalhamento fica na dependência de I_{fixo} e I_{tot} , apresentados a seguir, na Tabela 3.11 (PERLINGEIRO, 2005).

Tabela 3.11 – Estimativos dos investimentos. Fonte: PERLINGEIRO (2005)

I_{tot}	$= I_{fixo} + I_{giro} + I_{partida}$
I_{fixo}	$= I_{dir} + I_{indir}$
I_{dir}	$= ISBL + OSBL$
ISBL	$= F_t \cdot F_d \cdot F_l \cdot \sum I_{ei}$
OSBL	$= 0,45 ISBL$
I_{dir}	$= 1,45 ISBL$
I_{indir}	$= C_{próprios} + C_{eventuais}$
$C_{próprios}$	$= 0,05 I_{dir}$
$C_{eventuais}$	$= 0,20 I_{dir}$
I_{indir}	$= 0,25 I_{dir}$
I_{fixo}	$= 1,81 ISBL$
I_{giro}	$= 0,15 I_{tot}$
$I_{partida}$	$= 0,10 I_{fixo}$
I_{tot}	$= 2,34 ISBL$

LE	$= 0,5 [0,97 R - 1,37 (C_{mp} + C_{util}) - 0,204 \cdot 1,81 \cdot ISBL] - 0,1.2,34 \cdot ISBL$
LE	$= 0,48 R - 0,68 (C_{mp} + C_{util}) - 0,54 ISBL$

Conforme mostra a Tabela 3.11, o Investimento Total I_{tot} corresponde ao total de recursos empatados e arriscados no empreendimento. É constituído do Investimento Fixo (I_{fixo}), do Capital de Giro (I_{giro}) e do Investimento de Partida ($I_{partida}$). O I_{fixo} corresponde aos recursos necessários à construção do processo, incluindo o Investimento Direto (I_{dir}) e o Investimento Indireto (I_{indir}). O I_{dir} inclui os recursos e o material necessário para a montagem das instalações incluindo ISBL e OSBL.

O OSBL refere-se ao investimento realizado em itens relacionados com o processo, porém localizados fora da área de processamento. Já o ISBL é aquele realizado na aquisição, no transporte e na instalação dos equipamentos que participam diretamente do processamento. O seu valor pode ser calculado somando-se o preço de compra dos equipamentos, cujas principais dimensões são determinadas no projeto e compõem equações para o cálculo do custo específicas para cada tipo de equipamento (TURTON *et al*, 2003). Este somatório é ainda corrigido por três fatores experimentais:

$$ISBL = F_t \cdot F_d \cdot F_l \cdot \sum_{lei}$$

(Eq.17)

Onde:

- F_t é um fator experimental de transferência de região - entre a qual foi estimado o preço e na qual será erguida a instalação;
- F_d é um fator de atualização de preços para o ano vigente; e
- F_l é um fator experimental que leva em conta a aquisição de outros itens indispensáveis à instalação dos equipamentos (isolamento térmico, tubulações, etc.).

No presente trabalho, apenas o fator F_d foi utilizado.

3.7.5 Estudos Econômicos da Produção de Biodiesel

KAPILAKARN e PEUGTONG (2007) utilizaram o software Aspen/HYSYS para estudar o custo de produção do biodiesel produzido a partir do óleo de palma. Foram comparados três fluxogramas de processo: o primeiro usava um reator de 50L; o segundo, um reator de 100L; e o terceiro era composto por dois reatores de 50L em série, com uma etapa de remoção de glicerina entre eles. Nos três casos, houve a recuperação de metanol excedente em todas as unidades de processo e foram mantidas constantes a vazão de alimentação e as condições operacionais ótimas que minimizam o custo variável: razão molar 6:1; temperatura de reação 70°C; e tempo de residência de 20 min. Como se pode observar na Tabela 3.12, no terceiro caso foi obtido um biodiesel um pouco mais puro que nos dois primeiros casos, e o custo operacional foi um pouco menor que o do segundo caso – embora tenha sido um pouco maior que o do primeiro, devido, principalmente, ao gasto maior de energia com dois reatores e a separação de glicerina entre eles. As diferenças, porém, não são muito significativas.

Tabela 3.12 – Comparação entre os três casos estudados pelos autores. Fonte: KAPILAKARN e PEUGTONG (2007).

Processo (20 min)	% Pureza do biodiesel	Custo de energia (Baht/L)	Custo total (Baht/L)
1	96,62	1,03	21,04
2	98,21	1,03	21,08
3	99,71	1,18	21,07

APOSTOLAKOU *et al* (2009) estudaram a influência da capacidade instalada da planta de transesterificação básica no custo de produção de biodiesel. Eles observaram que o custo de matérias-primas, sobretudo do óleo a ser transesterificado, é responsável por grande parte do custo total da planta: aproximadamente 75% para plantas de pequeno porte, podendo chegar a 90% em plantas maiores. O estudo também concluiu que plantas com capacidade de produção de biodiesel inferior a 15 kt/ano devem ser evitadas, pois a operação não é rentável. Deve ser optar por plantas com capacidade de produção superior à faixa de 50-80 kt/ano. Tal resultado

indica uma dificuldade competitiva para a maioria das plantas em funcionamento, que tem capacidade de cerca de 40 kt/ano e justificam a tendência atual de se construir plantas com capacidades maiores.

ZHANG *et al* (2003a) realizaram um estudo de viabilidade econômica e sensibilidade em quatro plantas de produção de biodiesel a partir dos resultados obtidos em simulação no Aspen/HYSYS, em um trabalho anterior. Neste estudo, foi realizado o levantamento do custo de capital fixo, custo total de produção, taxa de retorno e cálculo do custo de produção do biodiesel no ponto de equilíbrio, desconsiderando os custos relacionados à instrumentação, tubulação e controle. Esse estudo, porém, não considerou a cinética de transesterificação, utilizando um fator de conversão pré-determinado no reator. Tal fato pode levar a erros no volume do reator e na composição do produto da reação.

4. METODOLOGIA

O objetivo do presente trabalho é avaliar se a introdução do THF como co-solvente, a fim de tornar a transesterificação metílica do óleo de soja mais rápida, é economicamente vantajosa. A introdução deste composto pode provocar alterações significativas no processo em questão, como maior consumo energético e maior dificuldade de purificação do produto final. Tais fatos tornam maiores os custos do processo. Assim, é necessário verificar se, ao melhorar as condições reacionais da transesterificação, a adição de THF realmente resulta em uma melhoria no processo produtivo do biodiesel, avaliando-o sob o aspecto econômico.

Para cumprir tal objetivo, primeiramente, foi definida uma configuração básica de processo e foram simuladas condições com e sem o THF. A configuração básica e as condições de processo baseiam-se principalmente no processo de SANTANA (2008). Nessas simulações, as dimensões dos equipamentos, com exceção do número de estágios da torre de lavagem, foram mantidas constantes. As modificações foram realizadas nas condições de processo.

De posse desses cenários – fluxogramas - foi avaliado se o produto final atendia às especificações recomendadas pela RANP 07/08. Quando o produto de algum dos cenários não as atendia, foram feitas modificações nas condições de processo, visando o atendimento das mesmas. Somente após esses produtos estarem de acordo com a legislação vigente, foi feita a avaliação econômica dos processos.

Para a avaliação econômica, o critério adotado foi o *Venture Profit* ou Lucro do Empreendimento, seguindo o método e muitos dos parâmetros descritos em PERLINGEIRO (2005), além de observar estimativas e equações de dimensionamento da literatura internacional de referência (TURTON *et al*, 2003). Nesta avaliação, foi confrontada a receita, gerada pelo biodiesel e pela glicerina produzidos, com os custos referentes à matéria-prima e aos reagentes, às utilidades e aos equipamentos.

Finalizando, as avaliações econômicas dos casos de estudo foram comparadas e fez-se uma análise de sensibilidade da função lucro, em relação aos preços da matéria-prima e do biodiesel, para os principais casos de estudo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Simulação de Processos de Transesterificação para a Produção de Biodiesel

Como a análise econômica comparativa dos processos com e sem THF foi feita através do simulador Aspen/HYSYS[®], versão 2006, inicialmente foi construído o fluxograma do processo. Na elaboração desse modelo estacionário, os seguintes aspectos foram destacados:

- Escolha dos componentes químicos que participam do processo e das propriedades termodinâmicas e dados de equilíbrio de fases;
- Levantamento de dados cinéticos das reações envolvidas nos processos estudados, através da literatura; e
- Definição das operações unitárias e especificação das variáveis de processo.

5.1.1 Definição dos Componentes Químicos que Participam do Processo e Obtenção das Propriedades Termodinâmicas dos dados de Equilíbrio de Fases

Na biblioteca de componentes do HYSYS foram encontrados os seguintes componentes usados nas simulações em questão: metanol, M-oleato, glicerol, hidróxido de sódio e água. Sempre que este trabalho se refere ao biodiesel, ou ao produto final, ele está se referindo ao M-oleato. Por se tratar de um componente mais complexo, o óleo de soja não está presente na biblioteca do HYSYS, tendo sido modelado através da ferramenta “*hypo manager*”. Esta ferramenta requer pelo menos três propriedades físicas de um composto para especificá-lo como componente químico. Para o caso do óleo de soja, cuja composição foi definida como sendo apenas trioleína, foram fornecidas as seguintes propriedades: temperatura normal de ebulição (NBP), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e volume crítico (V_c), massa molecular, fator de acentricidade e volume molar da trioleína. As mesmas propriedades também foram fornecidas aos intermediários reacionais dioleína e monooleína (GLISIC e SKALA, 2007).

O HYSYS pode calcular essas propriedades segundo o método UNIFAC. Porém, ao modelar substâncias hipotéticas pelo método de contribuição de grupos, o HYSYS tende a superestimar os valores de suas propriedades físicas e termodinâmicas. Assim, torna-se mais prudente na simulação calcular esses valores previamente (APOSTOLAKOU *et al*, 2009).

Para a modelagem da matéria-prima oleaginosa, foram utilizadas ainda outras hipóteses simplificadoras: o óleo foi considerado isento de água e de ácidos graxos livres, que reduzem o rendimento da reação. Também foi desprezada a formação de água, proveniente da reação entre o álcool e o NaOH.

Devido à presença de compostos polares, tais como metanol e glicerol no processo, foram utilizados os modelos termodinâmicos NRTL e SRK, para o cálculo dos equilíbrios de fase líquido-líquido e líquido-vapor. O NRTL é uma extensão da equação de Wilson e utiliza a mecânica estatística e o conceito de composição local para representar a estrutura líquida, mas a diferença com o modelo de Wilson é que o modelo de NRTL é aplicável a sistemas com miscibilidade parcial, o que permite representar os equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Segundo SANDLER e JIANG (2003), o NRTL é empiricamente usado para misturas líquidas não eletrolíticas, representando as propriedades de mistura fortemente não ideais melhor que outras equações tais como Margules e Van Laar. Segundo SEADER e HENLEY (2005), o SRK tem sido muito usado para representar fase vapor de compostos orgânicos polares, embora não tenha sido desenvolvido originariamente para esses compostos.

5.1.2 Dados Cinéticos de Transesterificação

No levantamento de dados cinéticos, foram utilizados os trabalhos de NOUREDDINI e ZHU (1997), sobre a transesterificação do óleo de soja com metanol, e de KUMAR *et al* (2011), também sobre transesterificação do óleo de soja. Neste último, além do metanol, o THF é usado como co-solvente em uma razão volumétrica de THF e metanol de 1,25:1. Ambos os trabalhos consideraram três etapas reacionais para a transesterificação do óleo de soja e a equação de Arrhenius para o cálculo da constante de reação. No trabalho de NOUREDDINI e ZHU (1997), foram utilizados os parâmetros da equação de Arrhenius correspondentes a um grau de agitação de $N_{Re} = 6200$ (300 rpm). Esses parâmetros estão relatados na Tabela 3.7.

Assim, foram modelados os seguintes processos produtivos, como cenários iniciais deste trabalho:

- Processo 1 - produção de biodiesel por transesterificação metílica do óleo de soja, com cinética baseada no trabalho de NOUREDDINI e ZHOU (1997);

- Processo 2 - produção de biodiesel por transesterificação metálica do óleo de soja, utilizando THF como co-solvente, com cinética baseada no trabalho de DOELL *et al* (2011), relatada comparativamente à cinética de NOUREDDINI e ZHOU (1997), por KUMAR *et al* (2011).

Os parâmetros cinéticos, fatores pré-exponenciais (A_n) e energias de ativação (E_{an}) utilizados no simulador para representar o processo sem e com THF são os expostos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros cinéticos das reações sem e com THF

Reações e Parâmetros		Sem THF	Com THF	
Etapa 1	Direta	A_1	$3,9259 \cdot 10^7$	$4,2557 \cdot 10^{10}$
		$*E_{a1}$	13145	13145
	Reversa	A_2	$5,7835 \cdot 10^5$	$5,7835 \cdot 10^5$
		$*E_{a2}$	9932	9932
Etapa 2	Direta	A_3	$5,9064 \cdot 10^{12}$	$3,7328 \cdot 10^{15}$
		$*E_{a3}$	19860	19860
	Reversa	A_4	$9,8885 \cdot 10^9$	$9,8885 \cdot 10^9$
		$*E_{a4}$	14639	14639
Etapa 3	Direta	A_5	5355,3	$3,0735 \cdot 10^6$
		$*E_{a5}$	6421	6421
	Reversa	A_6	21533,5	21533,5
		$*E_{a6}$	9588,0	9588,0

* E_{an} – unidades em (kcal/kgmol)

5.1.3 Operações Unitárias

Para o estudo dos processos de transesterificação do óleo de soja, foi construído um fluxograma de processo para representar uma planta de biodiesel, baseada no trabalho de SANTANA (2008). Este compreende os seguintes equipamentos, em regime contínuo de operação: misturadores, aquecedores e resfriadores, reator CSTR, separadores tipo flash, decantador e torre de lavagem. Esse processo utiliza etapas de separação simplificadas, por meio de separadores flashes e decantador, evitando o uso de várias torres de destilação, comum

na maioria dos processos relatados na literatura (ZHANG *et al*, 2003a). Foi utilizado, apenas um reator, porém, com parâmetros cinéticos e com volume capaz de proporcionar um tempo de residência suficiente para a reação atingir uma conversão próxima a 100%.

As Figura 5.1 e Figura 5.2. ilustram os fluxogramas em questão, para o processo sem e com THF. Como podemos perceber, este compreende apenas as principais etapas: reacional e de separação e purificação do biodiesel. Não são abordadas demais etapas do processo, como tratamento de efluentes e purificação da glicerina.

5.1.4 Descrição do Processo

O processo ocorre conforme mostra a Figura 5.1. Uma corrente contendo metanol e catalisador a 25°C (corrente 2) é misturada a outra contendo apenas óleo de soja também a 25°C (corrente 1) no misturador MIX 102. A corrente de saída deste misturador (corrente 3) é aquecida até 50°C (E-100) e segue para o reator (CSTR-100). A seguir, os produtos formados neste (corrente 6) são aquecidos até 140°C (E-101) e entram em um separador flash (V-100), onde se recupera o excesso de metanol (corrente 8), que será resfriado (E-103) e reutilizado no processo (corrente 20). A corrente que contém os produtos da reação (corrente 9), após deixar o separador flash (V-100), é resfriada até 122°C (E-102) e segue para o decantador (V-101). Neste, é retirada a maior parte do glicerol (corrente 13). Na seqüência, a corrente rica em biodiesel (corrente 12) segue para a torre de lavagem (T-100), onde são retirados o catalisador, parte dos tri, di e monoglicerídeos e o glicerol remanescente (corrente 16). A corrente de água utilizada na lavagem (corrente 14) está a 50°C e os produtos emergem desta torre com temperatura em torno de 70°C, em direção ao separador flash (V-102). Neste, o excesso de água e os tri, di e monoglicerídeos restantes são retirados (corrente 17) a uma temperatura de 140°C, e é obtida a corrente com o produto final (corrente 18).

No caso do processo com THF, Figura 5.2, este co-solvente é misturado na corrente contendo catalisador e metanol (MIX 101) e é recuperado juntamente com o metanol (corrente 8). O restante do processo segue esse mesmo descritivo, exceto pela presença das correntes 100 e -THF, utilizadas apenas como artifício para manter a razão de THF e metanol desejada.

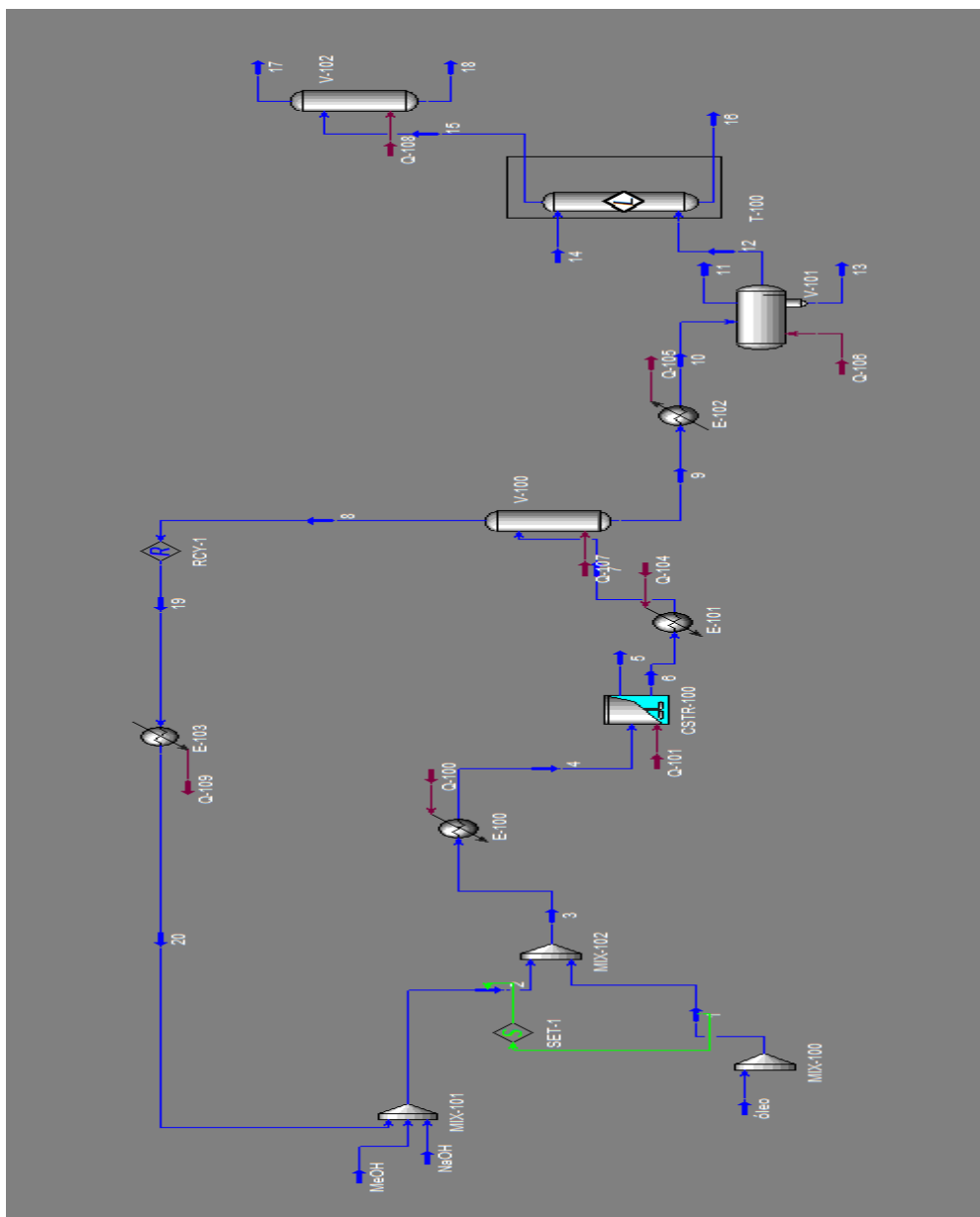


Figura 5.1 - Fluxograma da transesterificação básica sem THF

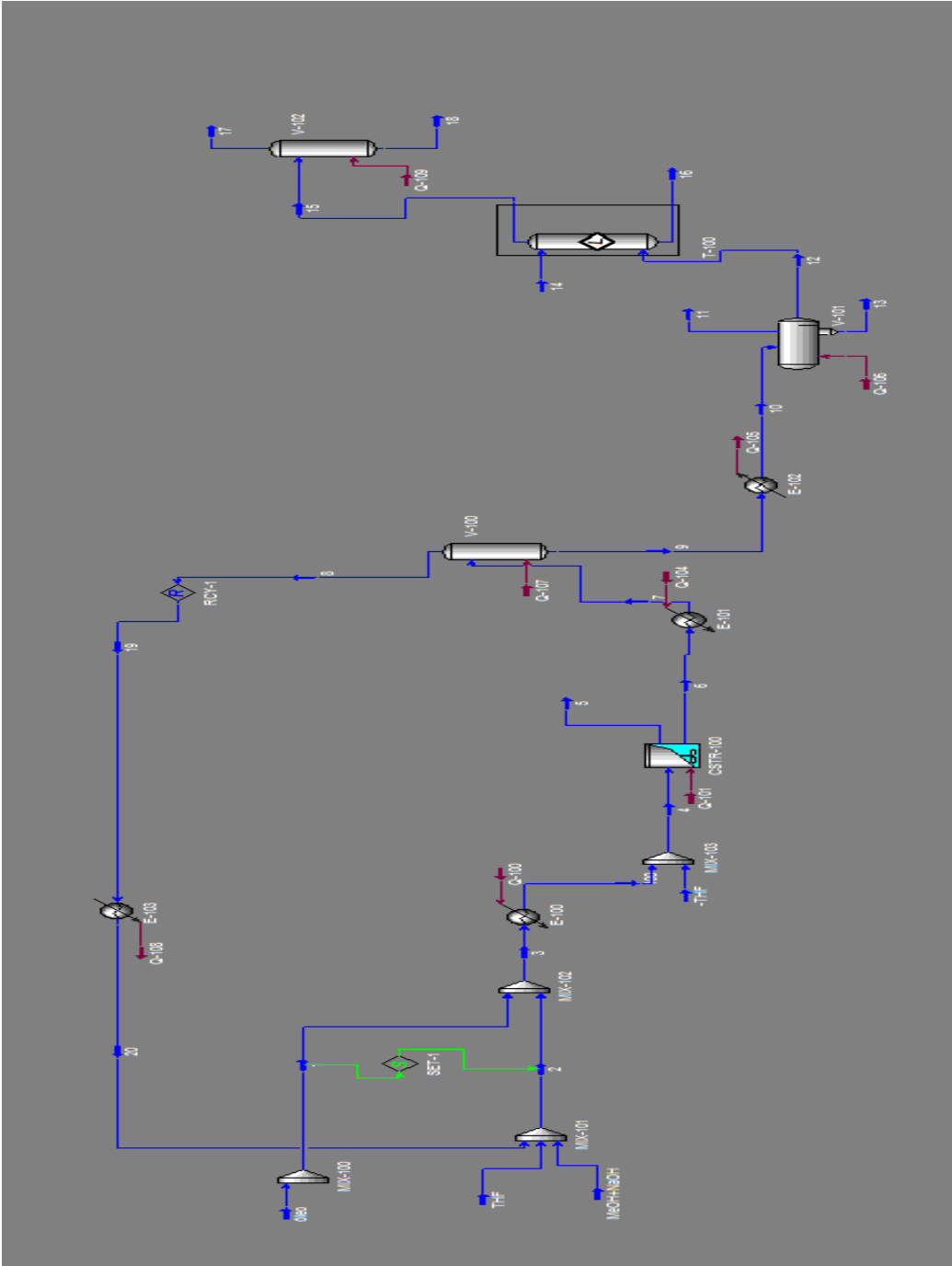


Figura 5.2 - Fluxograma da transesterificação básica com THF

5.1.5 Especificação dos Parâmetros e Variáveis de Processo

Considerando os aspectos operacionais, a qualidade do produto é dependente das seguintes variáveis:

- Vazão de reagentes, concentração do catalisador e volume do reator;
- Temperatura e pressão da reação;
- Temperatura, pressão, número de estágios e vazão de água da torre de lavagem;
- Temperatura e pressão dos separadores flash e do decantador.

De modo a tornar o sistema unívoco em termos de condições operacionais, devem ser especificados os graus de liberdade dos sistemas. Como se trata de um problema de simulação, o sistema não deve exibir graus de liberdade (PERLINGEIRO, 2005). Ao se especificar a corrente de alimentação do primeiro reator, por exemplo, foram definidas temperatura, pressão, vazão e composição. Para a reação no CSTR, foram introduzidos o balanço molar, a temperatura e a pressão da reação e os parâmetros cinéticos.

Para os trocadores de calor, uma vez definidas as condições das correntes de entrada, definem-se as condições da corrente de saída, especificando a variação de pressão e a temperatura. Com isso, o simulador calcula a potência e o calor necessários para estes equipamentos. No caso da torre de lavagem, foram definidas a temperatura, a pressão, o número de estágios e a vazão da água, sendo que a sua corrente de entrada já estava especificada quanto a sua composição e vazão mássica, podendo ter sua pressão e sua temperatura modificadas, se necessário, antes da entrada na torre de lavagem.

No caso dos separadores flash, foram definidas a temperatura e a pressão de operação. Para o decantador, foi suficiente especificar a corrente de entrada e a temperatura da operação.

5.1.5.1 Condições de Reação

A vazão mássica de óleo foi mantida em um valor constante e igual a 2000 kg/h, para todos os cenários de simulação. Este valor simula uma planta com uma capacidade de produção em torno de 15.000 t/ano de biodiesel. Foram usadas razões molares de metanol e óleo de 6:1 a 27:1, dando origem a casos distintos de estudo. No cenário que contém THF, utilizou-se uma razão volumétrica entre este e o metanol de 1,6:1 um pouco mais que o mínimo necessário para garantir a formação de uma única fase (1,25:1), conforme estudo de BOOCOCK *et al* (1996). A concentração de catalisador, NaOH, utilizada foi equivalente a 0,2%, em peso do óleo em todos os casos estudados, exceto no caso T (0,05% em peso de óleo). Quanto ao volume do reator, foi utilizado um reator de 13,74 m³, com 50% de volume efetivo, representando um tempo de residência de aproximadamente 2 h (ZHANG *et al*, 2003a), que é um pouco superior ao relatado na literatura para que a metanólise se complete. Foram realizados testes com três e dois reatores, de 10 m³ cada. Nesses casos, apenas o primeiro reator mostrou valores expressivos de conversão. O segundo reator exibiu valores muito baixos, tanto para conversão quanto para extensão de reação. O terceiro reator exibiu valores desprezíveis, mostrando que o equilíbrio já havia sido atingido. Assim, optou-se por usar apenas um reator, com capacidade de 13,74 m³, a mesma utilizada por ZHANG *et al* (2003a).

O rendimento da reação tende a aumentar com o aumento da temperatura reacional. Usualmente, a faixa de temperatura para reações de transesterificação de óleos é de 40 a 70°C (KUMAR *et al*, 2011). Para os casos em estudo, foi utilizada a temperatura de 50°C, na qual foi relatada uma comparação entre as cinéticas de NOUREDDINI e ZHU (1997) e DOELL *et al* (2008), no trabalho de KUMAR *et al* (2011).

5.1.5.2 Condições de Separação

No presente trabalho, o separador flash que foi utilizado para a recuperação do metanol teve sua temperatura mantida em um valor abaixo da degradação do glicerol, de modo a permitir a maior recuperação possível de metanol. Essa temperatura foi de 140°C. A pressão deste separador foi mantida em 1,0 atm. Já a torre de lavagem foi empregada para retirar o catalisador, separar os triglicerídeos não reagidos do biodiesel e remover o restante do glicerol, sendo que a temperatura não podia ser superior à temperatura de degradação do biodiesel,

250°C (SANTANA, 2008), nas correntes em que este estava presente. Foi adotado, então o valor de 140°C, o mesmo dos separadores flash, e manteve-se a pressão abaixo de 1,0 atm (0,4 atm), para garantir que a temperatura de degradação não fosse alcançada (SANTANA, 2008). Ainda foram definidos para esta torre o seu número de estágios, igual a três, e a vazão de água para lavagem, em contra-corrente, igual a 1000 kg/h, inicialmente.

No decantador, utilizado para separar a fase rica em biodiesel da fase rica em glicerol, verificou-se por tentativas que, mantido o mesmo à pressão atmosférica – 1,0 atm – com a temperatura de 122°C obtinha-se a melhor separação de glicerol do biodiesel. No caso do separador flash, usado na retirada de água do biodiesel, a pressão e a temperatura deste foram combinadas para maximizar esta retirada, uma vez que a concentração máxima de água no biodiesel é especificada pela ANP (2008). Esta pressão e temperatura são iguais a 0,4 atm e 140°C (SANTANA, 2008).

A Tabela 5.2 e a Tabela 5.3 resumem as condições de reação e de separação iniciais adotadas no presente trabalho.

Tabela 5.2 - Condições de reação

Condições de reação	
Razão álcool:óleo	de 6:1 a 27:1
Concentração de catalisador (caso A ao D)	0,2% p de óleo
Concentração de catalisador (caso T)	0,05% p de óleo
Temperatura reacional	50°C
Pressão no reator	1,0 atm
Vazão mássica de alimentação	2.000 kg/h
Tempo de residência no reator	2h

Tabela 5.3 – Condições de separação

Condições de separação	
Temperatura no primeiro Flash	140°C
Pressão no primeiro Flash	1,0 atm
Temperatura no Decantador	122°C
Pressão no Decantador	1,0 atm
Temperatura da água de Lavagem	50°C
Pressão na Torre de Lavagem	0,4 atm
Número de pratos da Torre de Lavagem	3
Vazão mássica da água de Lavagem	1.000 kg/h
Temperatura no segundo Flash	140°C
Pressão no segundo Flash	0,4 atm

5.2 Validação da Ferramenta Utilizada no Estudo e Escolha dos Casos de Estudo

Para verificarmos o comportamento da ferramenta de simulação escolhida para este trabalho – o Aspen/HYSYS - foi plotado um gráfico dos rendimentos de transesterificação em relação à razão de álcool e óleo utilizada na reação, conforme Figura 5.3. Pode-se notar que os rendimentos crescem à medida que a razão de álcool e óleo é aumentada, seguindo a tendência descrita em trabalhos experimentais da literatura (FREEDMAN *et al*, 1984). Observa-se que o aumento no rendimento de biodiesel até a razão molar de álcool e óleo de 15:1 é mais significativo nas condições de estudo, indicando que, provavelmente, a reação passa a ocorrer em uma única fase a partir desta. Este efeito é relatado na literatura como consequência de um maior excesso de álcool na reação, ou da presença de um co-solvente. Assim, o simulador em questão, a princípio, é viável como ferramenta para o estudo de processos de produção de biodiesel via transesterificação metílica, abordando, inclusive, a sua cinética. Nessa validação, não foi realizado um tratamento estatístico dos resultados. Seu objetivo foi apenas verificar uma tendência de comportamento e confrontar esses resultados com os encontrados na literatura.

Muitos estudos que abordam o uso do simulador nestes processos (ZHANG *et al*, 2003a; YOU *et al*, 2008), não se referem à cinética da reação de transesterificação, como no

presente trabalho. Nesses, um fator de conversão é pré-fixado, o que pode levar a erros no volume do reator necessário e na composição do produto de reação. Assim, observamos que, em geral, foram encontrados valores de conversão um pouco menores que os da literatura (NOUREDDINI e ZHU, 1997; BOOCOOCK *et al*, 1998)

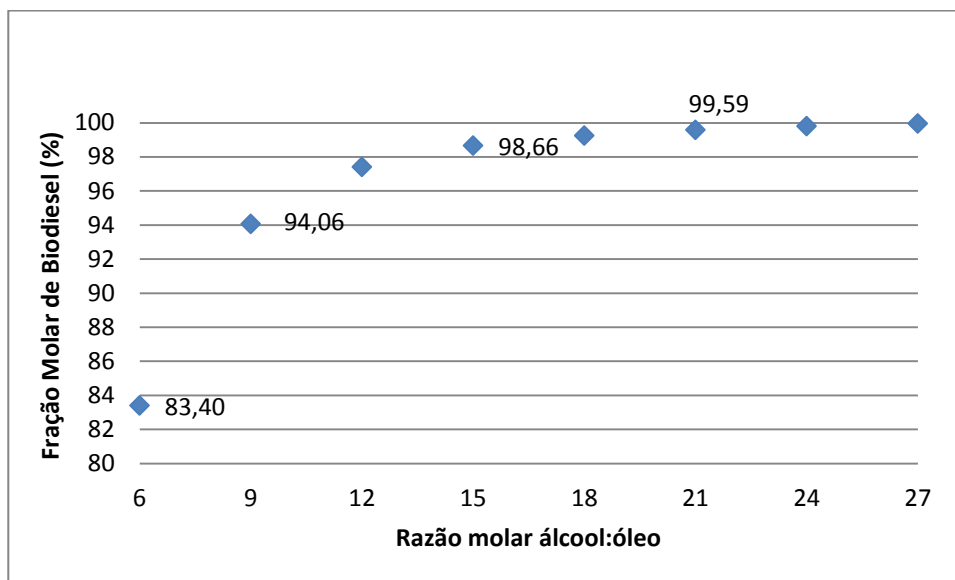


Figura 5.3 – Conversão de biodiesel à saída do reator para diferentes razões molares álcool:óleo.

Pode-se perceber ainda, comparando as Figura 5.3 e Figura 5.4, que as etapas de separação utilizadas nesse processo são eficientes (SANTANA, 2008), pois a diferença entre as conversões de biodiesel global, ao fim de todo o processo, e à saída do reator não é muito grande. Assim, conclui-se que não há grande perda de produto ao longo das etapas de separação, sendo esta sempre inferior a 1%.

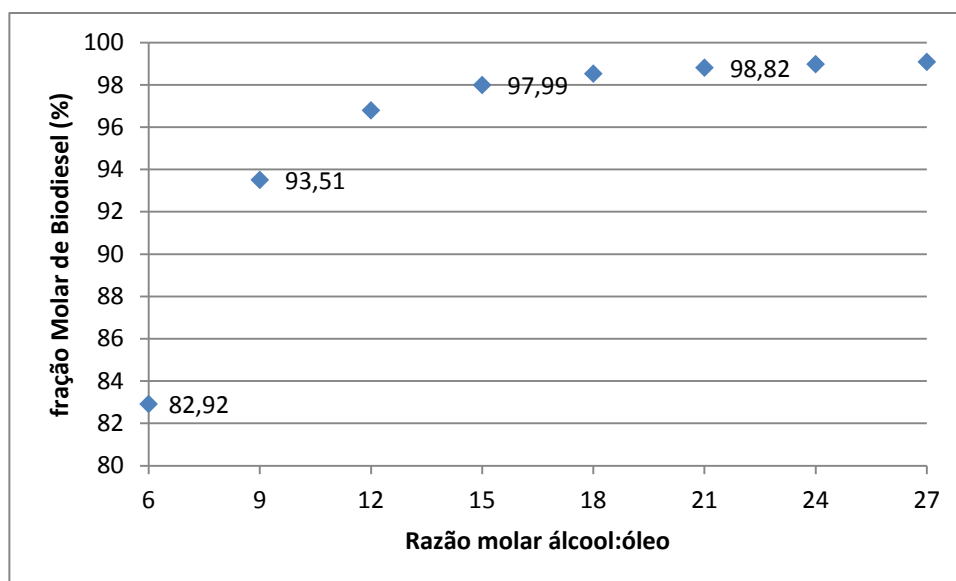


Figura 5.4 – Conversão global de biodiesel para diferentes razões molares álcool:óleo.

Através da verificação das especificações do produto final e da avaliação econômica comparativa dos processos, foram admitidos cinco casos de estudo, a saber:

- Caso A – razão molar de álcool e óleo igual a 6:1;
- Caso B - razão molar de álcool e óleo igual a 9:1;
- Caso C - razão molar de álcool e óleo igual a 12:1;
- Caso D - razão molar de álcool e óleo igual a 15:1; e
- Caso T - razão molar de álcool e óleo igual a 6:1 e com THF;

Resolveu-se considerar, além dos casos sem e com THF na razão molar de álcool e óleo de 6:1, modelados conforme os Processos 1 e 2, respectivamente, alguns casos com razão molar de álcool e óleo maiores – 9:1, 12:1 e 15:1. Tal consideração baseia-se no fato de, tanto a presença de um co-solvente, quanto uma maior quantidade de metanol, contribuir para a obtenção de uma transesterificação em fase homogênea (ÇAGLAR, 2007; DOELL *et al.*, 2008). Os demais casos sem THF e com razões molares superiores a 15:1 não foram considerados, pois a cinética relativa à razão molar de álcool e óleo de 6:1 provavelmente não será satisfatória para estes, levando a desvios significativos.

5.3 Avaliação da Qualidade do Biodiesel Produzido nos Casos de Estudo

Para verificar se o biodiesel resultante de cada caso de estudo se encontra dentro do padrão de qualidade exigido, foram escolhidos alguns dos parâmetros da especificação estabelecida pela RANP 07/08, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, que podem ser verificados por este trabalho. Estes parâmetros, que contemplam características relacionadas à composição, são:

- Pureza do produto final (% massa);
- Teor de água e sedimentos no biodiesel (% v);
- Teor de glicerol livre no biodiesel (% massa);
- Glicerina total no biodiesel (% massa); e
- Metanol remanescente no biodiesel (% massa);

Mantidas as condições de reação e separação inicialmente escolhidas, segundo Tabela 5.2 e Tabela 5.3, foram obtidos os resultados mostrados abaixo na Tabela 5.4:

Tabela 5.4 – Verificação dos casos de estudo segundo parâmetros indicadores de qualidade do biodiesel

Propriedades	Processos					Especificação
	Sem THF				Com THF	
	A(6:1)	B(9:1)	C(12:1)	D(15:1)	T(6:1)	
Pureza (% massa)	<u>86,936</u>	<u>95,104</u>	97,635	98,518	98,917	96,5 (mín)
Teor de água e sedimentos (%v)	0,04	0,04	0,04	0,04	0	0,05 (máx)
Teor de glicerol livre (% massa)	0	0	0	0	0	0,02 (máx)
Glicerina total (% massa)	<u>1,618</u>	<u>0,650</u>	<u>0,327</u>	0,201	0	0,25 (máx)
Metanol remanescente (% massa)	0	0	0	0	0	0,2 (máx)
THF remanescente	-	-	-	-	1,08	--

(% massa)

Como se pode verificar na Tabela 5.4, três casos não atenderam a algumas especificações exigidas para o biodiesel. O caso com THF foi o que mostrou menor percentagem de resíduos, exibindo apenas uma percentagem de THF remanescente. Uma vez que tal fato não está contrariando nenhum dos quesitos da especificação verificados, pode-se considerar que ele não constitui uma restrição ao produto.

Os três casos que apresentaram o produto final em desacordo com alguma especificação, casos A, B e C, foram modificados de modo a atendê-las

5.4 Adequação dos Casos de Estudo que Não Atenderam às Especificações

Os casos A, B e C tiveram algumas de suas condições operacionais modificadas, em busca do enquadramento do biodiesel produzido nas especificações da RANP 07/08. As condições operacionais modificadas foram as seguintes:

- Temperatura da água na torre de lavagem;
- Número de estágios da torre de lavagem;
- Vazão de água da torre de lavagem.

Assim, para estes casos, essas variáveis assumiram os valores mostrados na Tabela 5.5, quando os mesmos passaram a se enquadrar nas especificações vigentes. Consequentemente, novos valores dos parâmetros analisados foram obtidos, conforme mostra a Tabela 5.6.

Tabela 5.5 - Alterações nos casos que não atenderam inicialmente as especificações do biodiesel

Variável manipulada	A (6:1)	B (9:1)	C (12:1)	Valores Iniciais
Temperatura da torre de lavagem (°C)	90	90	70	50
Número de pratos da torre de lavagem	6	5	5	3
Vazão mássica da torre de lavagem (kg/h)	5000	4000	2500	1000

As alterações realizadas segundo a Tabela 5.5 são apenas uma possível solução e não a solução ótima para cada caso. A essas alterações está associado um custo diferente. Primeiramente, manipulava-se a vazão e a temperatura da água na torre de lavagem. Arbitrou-se um limite para a vazão mássica de água na torre de 5000 kg/h, aproximadamente o dobro da vazão de reagentes. Já para a temperatura desta água, foi estabelecido um limite superior de 100°C – temperatura de ebulição da água à pressão atmosférica. Caso o produto ainda não estivesse adequado a alguma especificação, o número de estágios da torre de lavagem era aumentado.

Tabela 5.6 – Resultados após a implementação das modificações nos casos A, B e C

Propriedades	Processos					Especificação
	Sem THF				Com THF	
	A(6:1)	B(9:1)	C(12:1)	D(15:1)	T(6:1)	
Pureza (% massa)	98,366	98,634	98,620	98,518	98,917	96,5 (mín)
Teor de água e sedimentos (%v)	0,04	0,04	0,04	0,04	0*	0,05 (máx)
Teor de glicerol livre (% massa)	0*	0*	0*	0*	0*	0,02 (máx)
Glicerina total (% massa)	0,248	0,212	0,209	0,201	0*	0,25 (máx)
Metanol remanescente (% massa)	0*	0*	0*	0*	0*	0,2 (máx)
THF remanescente (% massa)	-	-	-	-	1,08	--

0* - valores menores que 1×10^{-6}

5.5 Avaliação Econômica e Análise de Sensibilidade dos Casos de Estudo

5.5.1 Custo de matéria-prima e reagentes (C_{mp})

Dentre os custos envolvidos na produção de biodiesel por transesterificação, a maior parcela corresponde à matéria-prima e aos outros reagentes envolvidos. Para realizar o cálculo do C_{mp} , foram utilizados valores os mais atualizados possíveis, retirados do trabalho de SKARLIS *et al* (2012), exceto o valor do THF, que foi obtido em www.portuguesealibaba.com, em 29 de fevereiro de 2012. Esses valores, originalmente em euros, foram convertidos a dólares, segundo a cotação do Banco Central do Brasil, de 29 de fevereiro de 2012, na qual €1,00 = US\$1,34. A Tabela 3.8 mostra os custos de matéria-prima e reagentes utilizados neste trabalho.

Em relação aos casos estudados, o caso T apresentou o C_{mp} mais elevado. Tal fato se deve ao alto valor do THF, utilizado como co-solvente. Apesar de não ser usado em grandes quantidades, é o produto de maior custo unitário como se pode ver nas Figura 5.5 e Figura 5.6. As parcelas que mais contribuem para o C_{mp} , entretanto, são as associadas ao custo de óleo de soja e metanol.

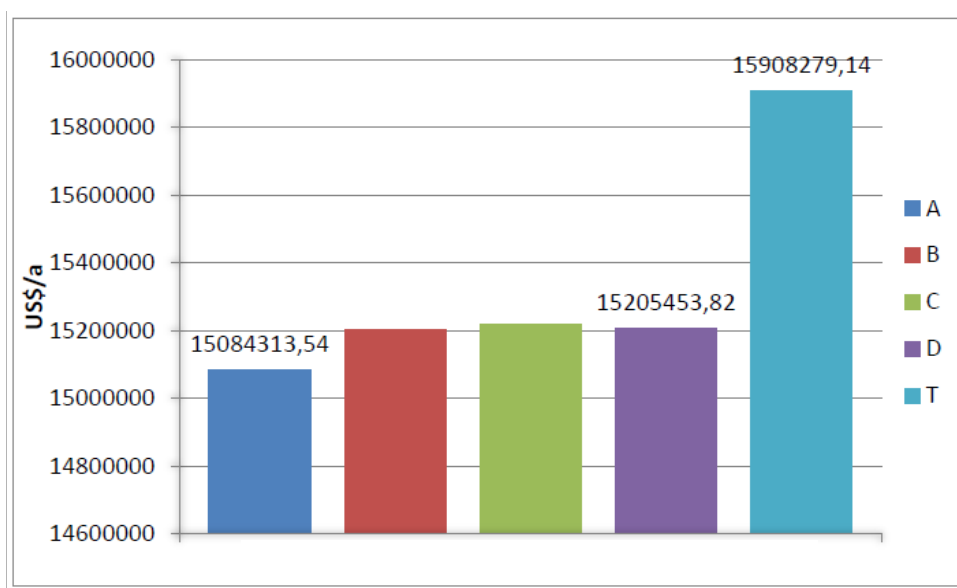


Figura 5.5 – Custo de matéria-prima e reagentes em US\$/ano

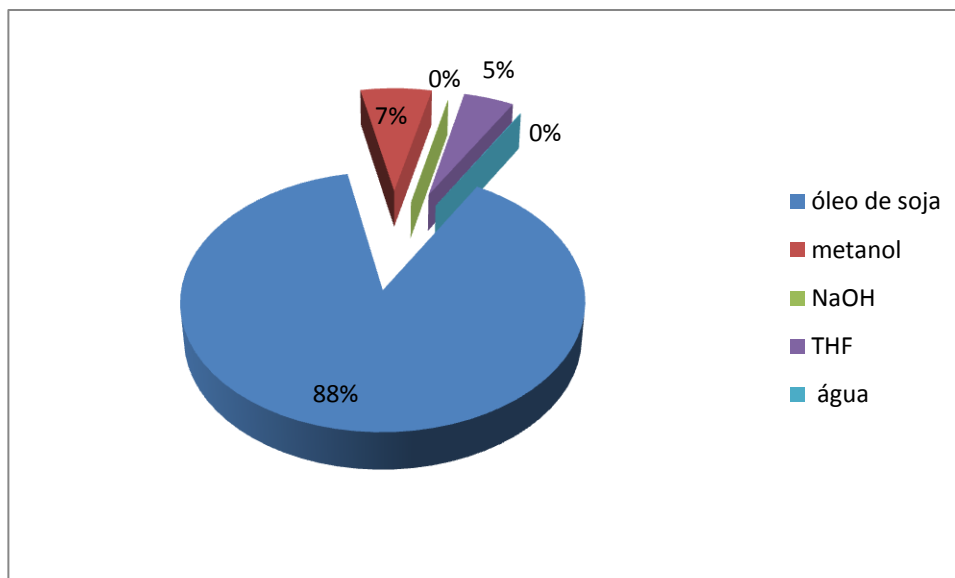


Figura 5.6 – Distribuição do C_{mp} por matéria-prima e reagentes utilizados no caso T

5.4.2 Custo com utilidades (C_{util})

O custo com utilidades, considerando vapor e água de resfriamento, representa a menor parcela dos custos totais. Seus valores foram obtidos em literatura de referência internacional para avaliação econômica de projetos (TURTON *et al*, 2003), conforme Tabela 3.9.

O caso T apresenta o menor C_{util} , mostrando-se vantajoso perante os demais casos neste quesito, como indicado na Figura 5.7. Percebe-se que o fato de introduzir o THF não onerou o processo em termos de utilidades empregadas. Esta figura mostra ainda que, com o aumento da razão molar de álcool e óleo, o custo de utilidades aumenta. Provavelmente pelo fato do excesso de metanol aumentar a solubilidade entre biodiesel e glicerol (NOUREDDINI e ZHU, 1997; BOOCOOCK, 1996). A introdução de THF, porém, além de não causar aumento do C_{util} , ainda o reduz um pouco, em relação ao caso A. Tal fato provavelmente justifica-se pela composição da corrente de entrada do último separador flash (corrente 15). Esta corrente, no caso T, já está isenta dos componentes tri, di e monoglicérides, além de conter menos água que a do caso A, tornando a separação mais fácil. Em todas as demais etapas do processo que requereram utilidades, o caso T teve um custo maior que o caso A. Porém, como nesta etapa a diferença quanto à quantidade de vapor necessária é alta – $23,34 \cdot 10^4$ kcal/h a mais para o caso A, o custo total de utilidades é maior no caso A, mesmo com a corrente de entrada no separador flash estando a uma temperatura maior neste caso – aproximadamente 6°C mais aquecida.

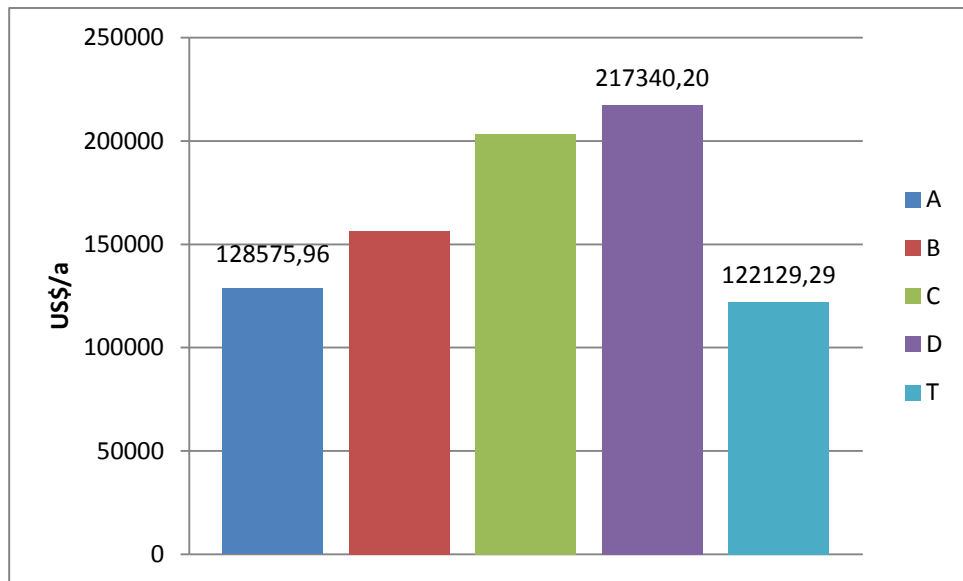


Figura 5.7 – Custo com utilidades em US\$/ano.

5.4.3 Custo de equipamentos (C_{eq})

Para o cálculo do C_{eq} , foram utilizadas correlações tradicionais, relatadas em TURTON *et al* (2003) e em PERLINGEIRO (2005). Essas correlações consideram as principais dimensões dos equipamentos e fatores relacionados à pressão e materiais utilizados. Também foram utilizados os índices Marshall & Swift (M & S) e Chemical Engineering Plant Cost Index (CECPI), para atualização dos valores calculados. A equação encontrada em PERLINGEIRO (2005), associada ao índice Marshall & Swift, mostrou-se um método mais compatível com os valores relatados em outros estudos (ZHANG *et al*, 2003 e YOU, 2008), do que as equações encontradas em TOURTON *et al* (2003) e associadas ao CECPI.

No presente trabalho, o ISBL foi representado sem levar em consideração os fatores F_1 (fator relacionado a itens complementares, indispensáveis à instalação) e F_t (fator relacionado à transferência de região) e foi denominado C_{eq} . Foram considerados apenas o preço de compra dos equipamentos e o fator de atualização de preços para o ano vigente, F_d . O preço dos trocadores de calor foram obtidos a partir do trabalho de ZHANG *et al* (2003). Já o reator, a torre de lavagem, os separadores flash e o decantador foram calculados através de equações específicas descritas em literatura de referência internacional e nacional, apresentadas a seguir (TURTON *et al*, 2003 e PERLINGEIRO, 2005):

- Custo de colunas e vasos de processo (PERLINGEIRO, 2005)

$$C = \frac{M \& S}{280} \cdot 101,9D^{1,066}H^{0,802}(2,19 + Fc)$$

(Eq 18)

Onde C é o custo do equipamento em US\$, D é o diâmetro em ft, H é a altura em ft e Fc ($Fc = Fp + Fm$) é um fator de correção calculado a partir de fatores que levam em conta a pressão de projeto (Tabela 5.8) e o material do casco (Tabela 5.8)

Tabela 5.7 – Fatores relacionados à pressão de projeto. Fonte: PERLINGEIRO (2005)

Pressão de projeto (psi)	até 50	até 100	até 200	até 300
F_p	1,00	1,05	1,15	1,20

Tabela 5.8 – Fatores relacionados ao material dos equipamentos. Fonte: PERLINGEIRO (2005)

Material do casco	Aço carbono	Aço inoxidável	Monel	Titânio
F_m	1,00	2,25	3,89	4,25

Todos os equipamentos foram considerados sendo de aço-carbono e todas as etapas dos processos ocorreram a uma pressão inferior a 50 psi. Logo, $F_p = F_m = 1,00$.

- Custo de vasos de processo verticais (TURTON *et al*, 2003)

$$C = C_p^0 [2,25 + 1,82F_pF_m]$$

(Eq. 19)

Onde C_p^0 é o custo relacionado apenas à capacidade do equipamento. Para um equipamento com volume V , tal que $0,3 < V < 520 \text{ m}^3$, C_p^0 é dado por:

$$\text{Log}_{10}C_p^0 = 3,4974 + 0,4485\text{Log}_{10}V + 0,1074[\text{Log}_{10}V]^2$$

(Eq.20)

Como fator de atualização de preços, F_d , foi utilizada a relação abaixo, também presente nas duas referências citadas anteriormente:

$$Fd = \frac{I.Ca}{I.Cb}$$

(Eq.21)

Onde:

$I.Ca$ é o valor do índice no ano desejado; e

$I.Cb$ é o valor do índice no ano-base, no qual foi estimado o investimento no equipamento.

Como os cálculos que utilizaram a equação de custo relatada em PERLINGEIRO e o Marshall and Swift Index se mostraram mais adequados, as análises econômicas realizadas estão baseadas apenas neste método. Os cálculos realizados pelos dois métodos podem ser observados no Apêndice A.

Os equipamentos utilizados nos casos estudados são os mesmos, uma vez que todos os casos se baseiam na mesma proposta de planta (SANTANA, 2008). Na etapa da transesterificação, não há diferença de equipamentos entre os casos. Na etapa em que se procede a separação e a purificação do biodiesel, a diferença está no número de estágios da torre de lavagem, e, conseqüentemente, em sua altura. A torre de lavagem é o equipamento de maior custo no processo, como mostra a Figura 5.9. O caso A apresenta a torre mais alta; o caso D e T, as mais baixas. Assim, estes dois últimos casos possuem o menor C_{eq} , conforme

Figura 5.8. O uso do co-solvente, então, não representa maiores custos em termos de equipamentos, não necessitando mais estágios na torre de lavagem, nem etapas adicionais de separação.

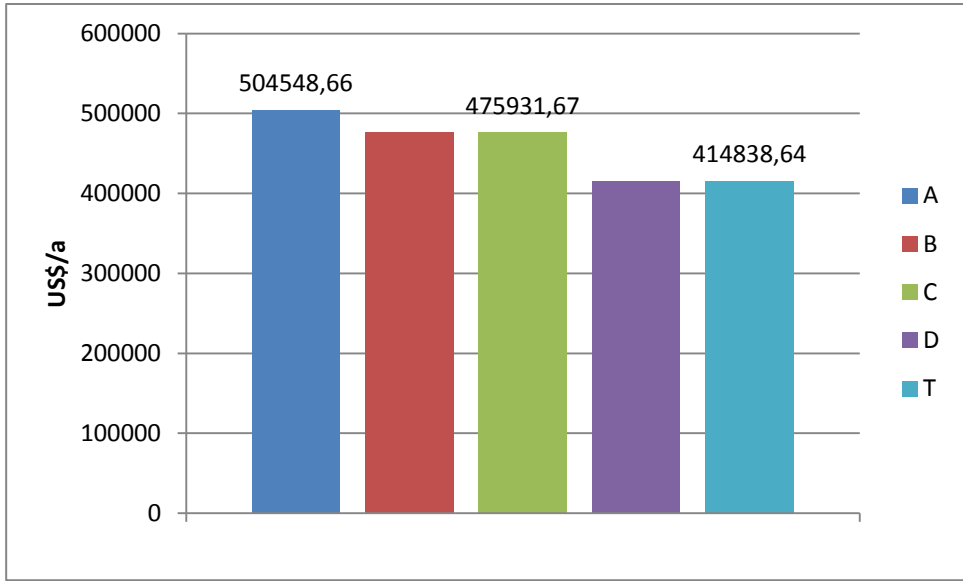


Figura 5.8 – Custo dos equipamentos em US\$/ano

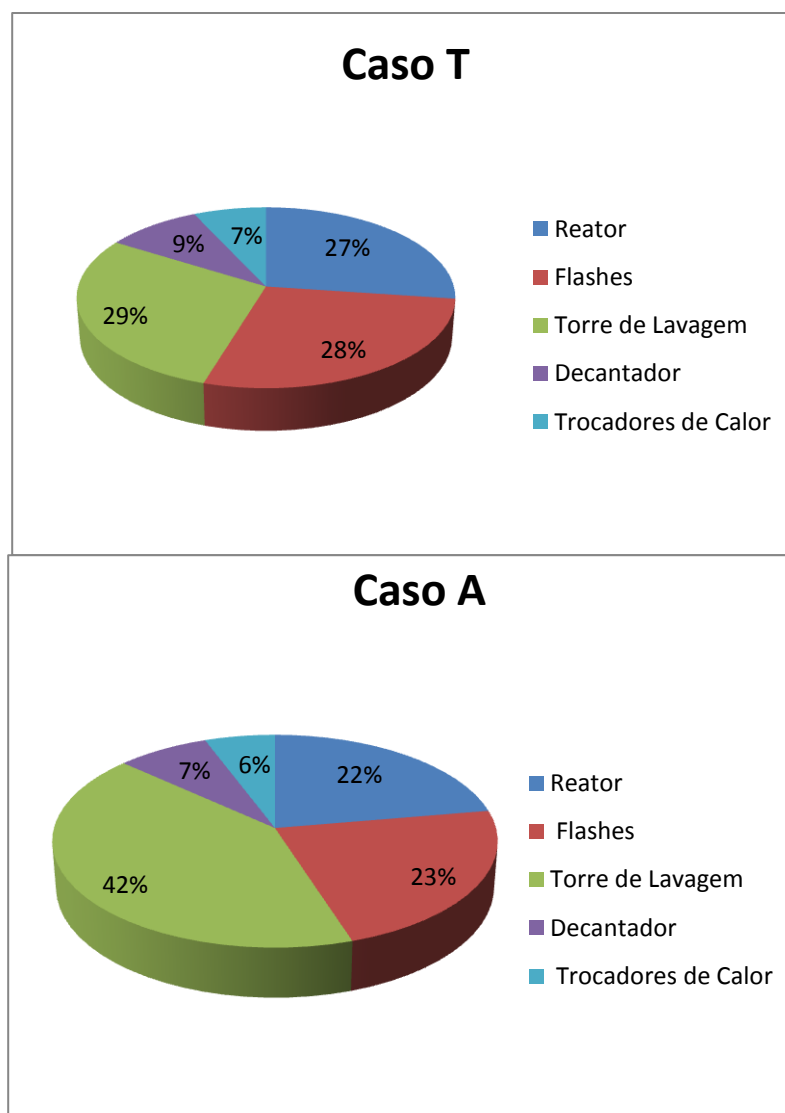


Figura 5.9 – Distribuição dos Ceq para os casos de estudo A e T.

5.4.4 Receita

A receita gerada por cada caso de estudo é formada por duas parcelas: uma relacionada à venda do próprio biodiesel; e outra, resultante da venda de glicerina, que é produzida neste processo com pureza mássica acima de 87%, possibilitando sua comercialização como glicerina “loira” – pureza mássica mínima de glicerol de 83%. Esta última parcela é pouco significativa, pois o preço de mercado da glicerina “loira” é muito baixo e apenas 10% da produção de biodiesel correspondem à produção de glicerina. Os valores para biodiesel (www.inovaçãotecnologica.com.br, de 08 de março de 2012) e glicerina (SKARLIS *et al*, 2012) utilizados estão relatados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Valores dos produtos. Fonte: SKARLIS *et al*, 2012

Produtos	Valor (US\$/t)
Biodiesel de soja	912,30
Glicerina	160,8

Do caso A ao caso T, a receita mostra-se com um comportamento crescente, tanto pela venda de biodiesel, quanto pela venda de glicerina. Tal fato é reflexo do aumento de metanol no processo, assim como a introdução de THF, aumenta o rendimento da produção. Além disso, não houve grandes dificuldades associadas à separação entre a glicerina e o biodiesel, devido ao acréscimo de mais metanol ou THF no processo. No caso T, nem mesmo maior custo com utilidades foi observado, diferentemente dos casos B, C e D (Figura 5.7). O caso T apresenta a maior receita, em função da introdução de THF, uma vez que a razão molar de álcool e óleo deste é a mesma do caso A. A introdução de THF se mostrou, portanto, mais eficiente para o aumento da receita, que o uso de maior quantidade de metanol, como indica a Figura 5.10. O THF aumentou a conversão no reator, aumentando a capacidade produtiva da planta de 14609,93 t/a para 17597,96 t/a, para uma mesma razão de álcool e óleo.

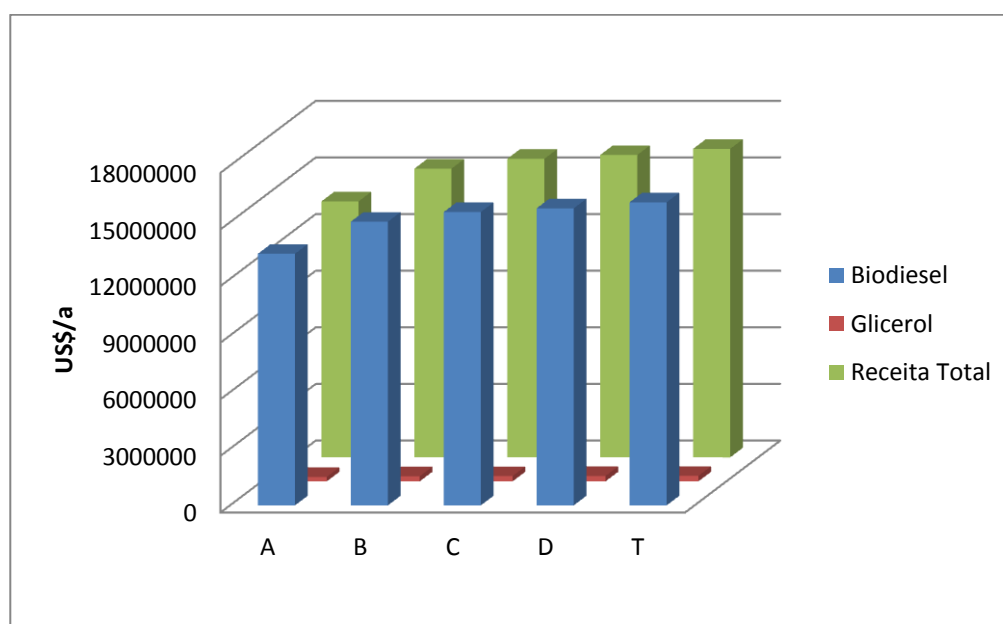


Figura 5.10 – Distribuição da Receita em US\$/ano.

A Tabela 5.10 mostra os custos e a receita total para cada um dos cinco casos de estudo. Pode-se observar que, dentre os custos analisados, o C_{mp} é nitidamente o maior, superando até mesmo a receita total.

Tabela 5.10 – Comparação entre Receita e Custos dos cinco casos em estudo

Processo	A (6:1)	B (9:1)	C (12:1)	D (15:1)	T (6:1)	
Capacidade (t/ano)	14609,93	16472,30	17032,94	17249,32	17597,96	
Receita Total (US\$.10³/a)	13559,16	15293,98	15817,34	16019,36	16344,08	
Custo (US\$.10³/a)	Custo de Matéria-Prima e reagentes (C_{mp})	15084,31	15200,76	15217,43	15205,45	15908,28
	Custo de Utilidades (C_{util})	128,58	156,49	203,44	217,34	122,13
	Custo de Equipamentos (C_{eq})	504,55	475,93	475,93	414,84	414,84
Lucro do Empreendimento (LE)	-4108,83	-3358,82	-3150,87	-3022,22	-3279,53	

Ao se calcular os valores da função LE, conclui-se que nenhum dos casos em estudo é lucrativo – o LE obtido foi sempre negativo. Assim devemos verificar qual é o caso menos dispendioso, ou seja, aquele que apresenta menor valor em módulo.

Nota-se, através da Tabela 5.10, que o caso T apresenta a maior receita e os menores C_{eq} e C_{util} dentre os casos estudados. Apesar de seu C_{mp} ser bem maior que os demais, devido ao alto preço de mercado do THF, seu LE ainda é melhor do que os dos casos A e B. Assim, para uma razão de álcool e óleo de 6:1, é preferível economicamente o processo que utiliza THF – Caso T. Este mesmo caso também se mostra mais favorável economicamente que o caso B – que utiliza razão molar álcool:óleo de 9:1. Porém, dentre os cinco casos estudados, o de menor custo foi o caso D, com razão molar álcool:óleo de 15:1 e sem THF.

5.4.5 Análise de Sensibilidade

A sensibilidade dos casos A, D e T foi analisada com base no fato do maior custo estar associado à matéria-prima, principalmente, e aos demais reagentes, como mostra a Figura 5.11. No caso T, apesar do alto preço do THF, este só contribui para a parcela do C_{mp} com 1%, conforme Figura 5.12. Tal fato indica que um co-solvente de baixo custo que tenha um desempenho como o mostrado pelo THF, não representaria um grande impacto nos custos do processo em questão.

A fim de estudar o impacto econômico do C_{mp} nos casos de estudo, foi verificada a sensibilidade da função Lucro do Empreendimento em relação às variações de 10% e 20% no preço de mercado do óleo de soja e do biodiesel.

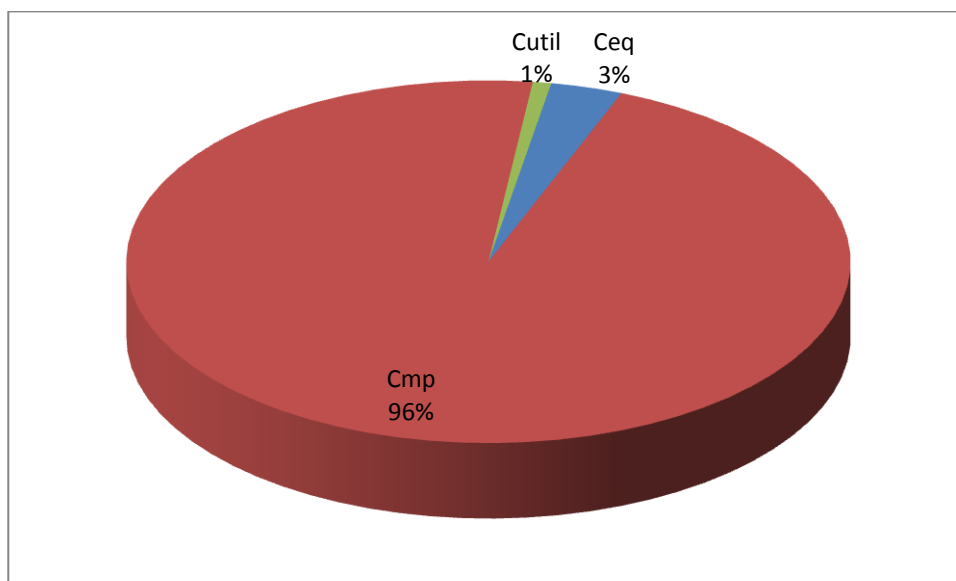


Figura 5.11 - Distribuição dos custos nos Casos sem THF

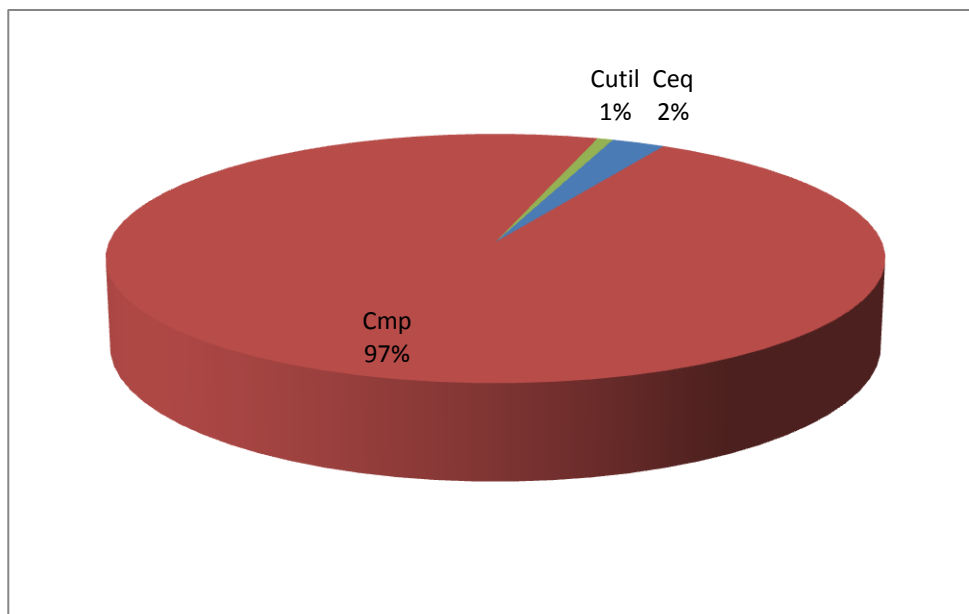


Figura 5.12 - Distribuição dos custos no Caso com THF

Analisando os gráficos que representam a sensibilidade do Lucro do Empreendimento aos preços do óleo de soja e do biodiesel, Figura 5.13, Figura 5.14 e Figura 5.15, pode-se observar que, devido ao caráter linear da função objetivo, seus pontos de máximo e mínimo coincidem com seus extremos. Assim, só obteve-se lucro – $LE > 0$ – com uma redução no preço da matéria-prima de 20% e um aumento no preço do biodiesel desse mesmo fator, para os casos D e T. Observa-se ainda, com base na inclinação dos planos, que a função objetivo é mais sensível à variação no preço da matéria-prima. Além disso, pode-se observar que, dentre os três casos analisados, o caso D foi o que apresentou maior sensibilidade à variação no preço do biodiesel. As tabelas - Tabela 5.11, Tabela 5.12 e Tabela 5.13 - mostram alguns valores de LE para variações de 10% e 20% dos preços de óleo de soja e biodiesel, para os casos A, D e T.

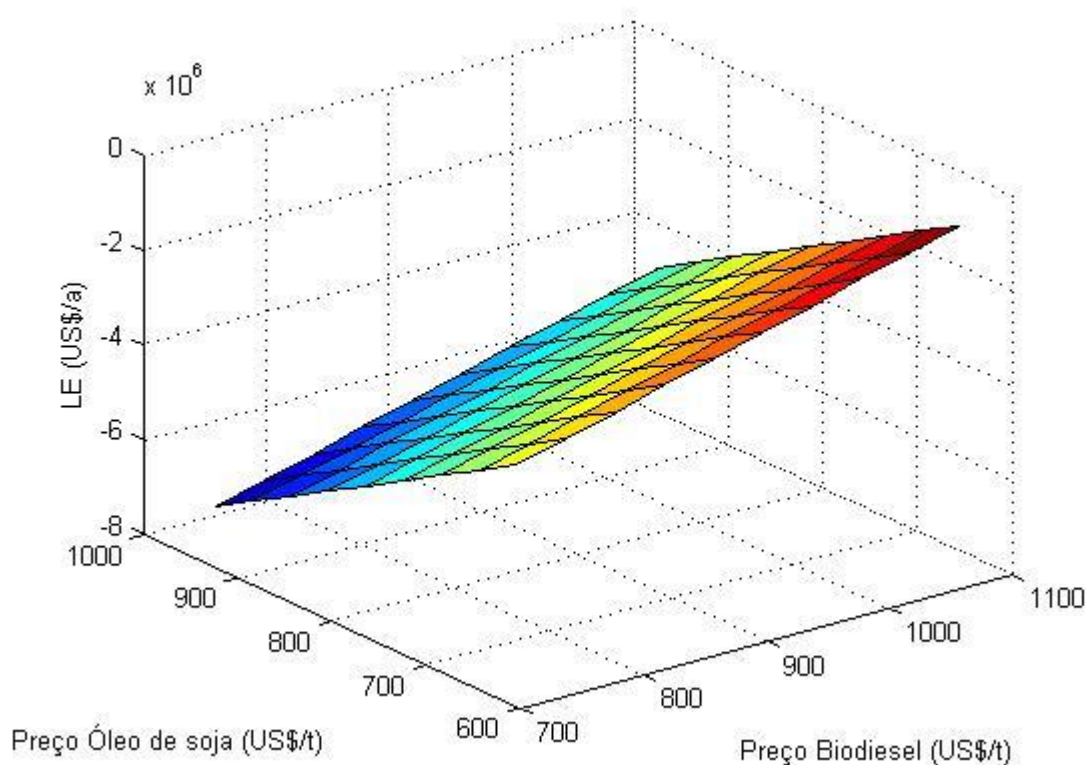


Figura 5.13 - Sensibilidade do LE aos preços do biodiesel e do óleo de soja (Caso A)

Tabela 5.11 – Lucro em função da variação percentual nos preços do óleo de soja e do biodiesel (Caso A)

ÓLEO (US\$/t) \ BD (US\$/t)		ÓLEO (US\$/t)				
		+20%	+10%	0	-10%	-20%
		964,8	884,4	804	723,6	643,2
+20%	1094,76	-4744983,94	-3787130,50	-2829277,06	-1871423,62	-913570,18
+10%	1003,53	-5384758,53	-4426905,09	-3469051,65	-2511198,21	-1553344,77
0	912,3	-6024533,12	-5066679,68	-4102226,89	-3150972,80	-2193119,36
-10%	821,07	-6664307,72	-5706454,28	-4748600,84	-3790747,40	-2832893,96
-20%	729,84	-7304082,31	-6346228,87	-5388375,43	-4430521,99	-3472668,55

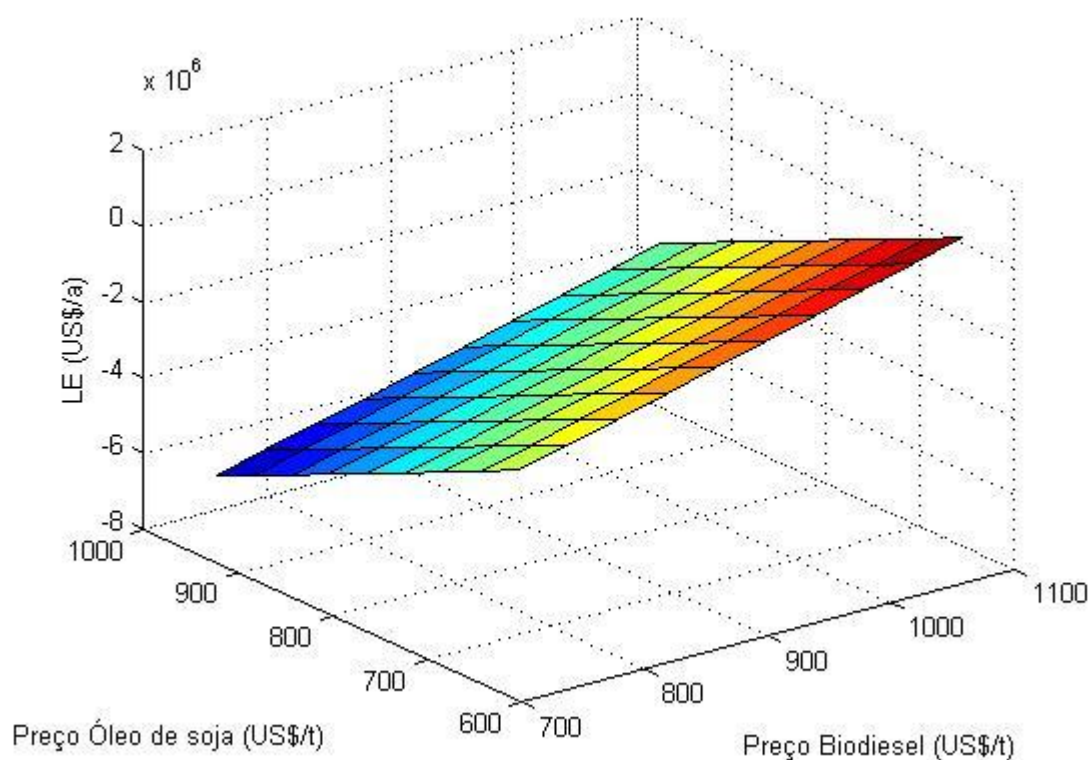


Figura 5.14 - Sensibilidade do LE aos preços do biodiesel e do óleo de soja (Caso D)

Tabela 5.12 – Lucro em função da variação percentual nos preços do óleo de soja e do biodiesel (Caso D)

ÓLEO (US\$/t)		+20%	+10%	0	-10%	-20%
BD (US\$/t)		964,8	884,4	804	723,6	643,2
+20%	1094,76	-3427219,33	-2469365,89	-1511512,45	-553659,01	404194,43
+10%	1003,53	-4182573,77	-3224720,33	-2266866,89	-1309013,45	-351160,01
0	912,3	-4937928,22	-3980074,78	-3022221,34	-2064367,90	-1106514,46
-10%	821,07	-5693282,67	-4735429,23	-3777575,79	-2819722,35	-1861868,91
-20%	729,84	-6448637,12	-5490783,68	-4532930,24	-3575076,80	-2617223,36

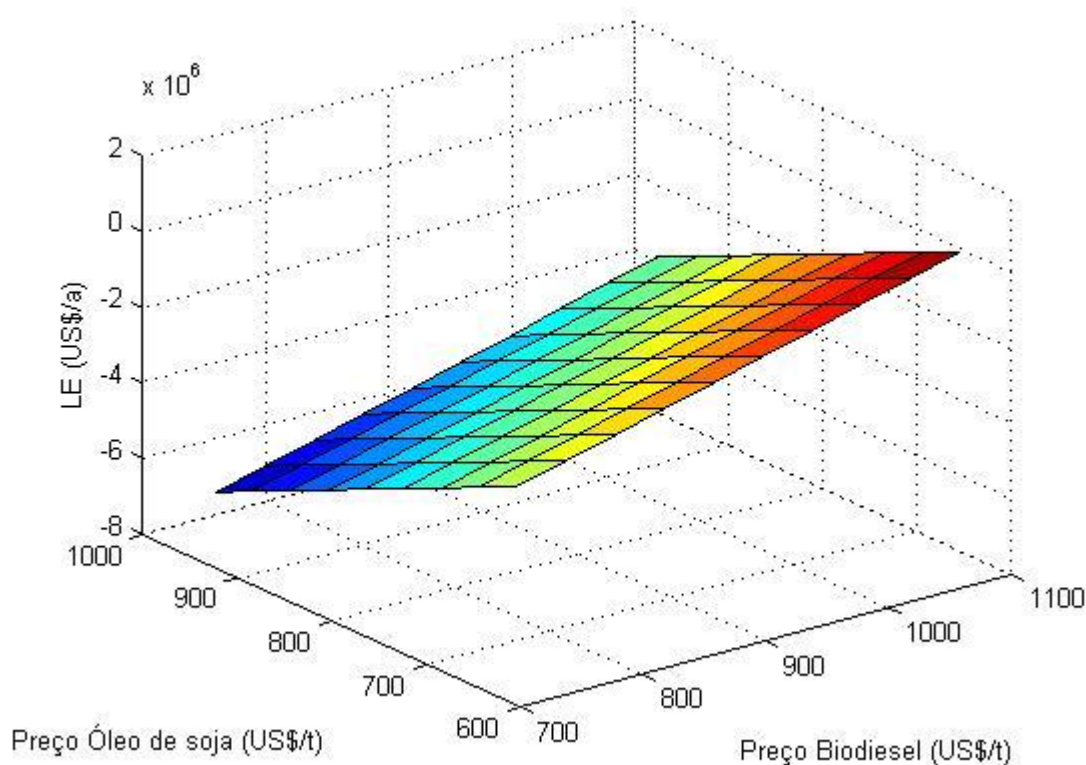


Figura 5.15 - Sensibilidade do LE aos preços do biodiesel e do óleo de soja (Caso T)

Tabela 5.13 – Lucro em função da variação percentual nos preços do óleo de soja e do biodiesel (Caso T)

ÓLEO (US\$/t)		+20%	+10%	0	-10%	-20%
BD (US\$/t)		964,8	884,4	804	723,6	643,2
+20%	1094,76	-3653996,55	-2696143,11	-1738289,67	-780436,23	177417,21
+10%	1003,53	-4424618,43	-3466764,99	-2508911,55	-1551058,11	-593204,67
0	912,3	-5195240,31	-4237386,87	-3279533,43	-2321679,99	-1363826,55
-10%	821,07	-5965862,20	-5008008,76	-4050155,32	-3092301,88	-2134448,44
-20%	729,84	-6736484,08	-5778630,64	-4820777,20	-3862923,76	-2905070,32

A Tabela 5.14 mostra de quanto deveria ser a redução no preço da matéria-prima utilizada, o óleo de soja, para que cada caso em estudo passasse a ser um empreendimento lucrativo. Mantido o atual valor de mercado do biodiesel e da glicerina, altas reduções de preço do óleo de soja, acima de 30%, fazem-se necessárias nos casos em estudo. O caso A é o que depende da maior redução no preço do óleo e, juntamente com o caso B, produz um dos menores lucros dentre os casos em estudo. O caso D é o que se mostrou mais vantajoso, dependendo de uma menor redução no preço da matéria-prima e exibindo o maior lucro. O caso T, que utiliza o THF, mostrou-se mais atrativo que os casos A e B.

Tabela 5.14 - Reduções necessárias no preço da matéria-prima para tornar cada caso lucrativo

Caso de Estudo	Preço do óleo de soja (US\$/t)	Redução no preço (%)	LE (US\$)
A	459,11	42,90	55,26
B	522,06	35,07	99,17
C	539,52	32,90	39,82
D	550,32	31,55	20,71
T	528,72	34,24	42,37

Por outro lado, considerando fixos os preços da matéria-prima e da glicerina, o biodiesel deveria ser vendido por um preço, no mínimo, 40% maior para que o empreendimento seja lucrativo, como mostra a Tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Aumentos necessários no preço do biodiesel para tornar cada Caso lucrativo

Caso de Estudo	Preço do biodiesel (US\$/t)	Aumento no preço (%)	LE (US\$)
A	1498,21	64,20	23,15
B	1337,11	46,56	26,53
C	1297,69	42,24	7,52
D	1277,32	40,01	24,42
T	1300,55	61,75	23,13

Especificamente no Caso T, mantidos os preços da matéria-prima e dos demais reagentes, mesmo que o THF seja obtido a custo zero, o processo não se torna lucrativo. Tal fato ratifica a contribuição pequena do co-solvente nos custos do processo, como já indicado nas figuras Figura 5.6 e Figura 5.12. Pode se verificar que uma redução de 10% no custo deste co-solvente provoca uma redução de apenas 1,55% no LE.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi estudado um processo de produção de biodiesel via metanólise básica, com e sem o uso do co-solvente THF. O processo sem o THF foi estudado mediante quatro conjuntos de dados, denominados casos A, B, C e D, com razões molares de álcool e óleo crescentes. O processo com o THF foi denominado caso T. Constatou-se, através de um estudo econômico comparativo, que o uso do THF como co-solvente pode ser vantajoso para a produção de biodiesel.

Apesar de possuir um alto preço de mercado, o THF corresponde a cerca de apenas 1% dos custos com reagentes e matéria-prima. Este co-solvente contribui para o aumento da receita do processo, sem aumentar os custos relativos a equipamentos e a utilidades.

O aumento da receita está provavelmente associado a mais rápida taxa de transesterificação obtida no processo, ao adicionarmos THF na reação. Com esta taxa, provavelmente devido à obtenção de uma reação homogênea, consegue-se uma maior conversão em produto e atinge-se facilmente às especificações do mesmo, diminuindo-se também o tempo de reação. Assim, ao serem comparados os casos A e T, ambos com a mesma razão molar de álcool e óleo – 6:1 -, o último mostrou um melhor resultado em termos de receita. O caso T também foi o melhor resultado quanto à presença de material não reagido, apresentando os menores teores de glicerol livre, glicerol total, água e metanol remanescente.

Para a utilização do THF, nenhuma alteração de processo foi necessária e grande parte deste co-solvente pode ser reciclada juntamente com o metanol, nas mesmas condições utilizadas sem o co-solvente. Isto faz com que não haja maiores custos de equipamentos e utilidades. Ambos os custos mostraram-se, inclusive, menores no caso T. Outra vantagem do THF é deixar pouco resíduo no processo, sem contrariar as especificações vigentes.

Foi observado, porém, que nos casos que possuíam uma razão molar de álcool e óleo maior que a convencional, casos C e D, houve um crescimento da receita em relação aos casos B e A, devido ao aumento da produtividade da planta, com um aumento de custo menor do que o provocado pelo caso T. Assim, estes dois casos são economicamente mais favoráveis que os demais. Comparando-se a função Lucro do Empreendimento de todos os casos, obtém-se o caso D como o melhor, seguido pelos casos C e T. Os casos A e B, nesta ordem, exibiram os piores resultados.

Quanto à velocidade mais rápida de reação promovida pelo THF, esta também pode ser conseguida com o uso de um maior excesso de metanol. Porém, deve-se atentar para que este excesso não constitua um obstáculo maior à separação entre o biodiesel e a glicerina, por torná-los mutuamente mais solúveis.

Conclui-se ainda que, para a razão molar mais amplamente empregada na indústria, 6:1, o processo de metanólise básica com THF é menos deficitário que o isento deste. Os maiores custos associados ao processo são devido à matéria-prima – no caso, o óleo de soja. A análise de sensibilidade, realizada para os casos A, D e T mostrou que a variação no preço deste é o fator de maior impacto sobre o lucro do empreendimento. Apesar do caso D exibir uma sensibilidade maior à variação do preço do biodiesel, quando comparado aos outros dois, esta ainda é menor que a sensibilidade em relação ao preço do óleo de soja.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A literatura ainda é carente de trabalhos sobre cinética de transesterificação, principalmente aquelas que utilizam co-solventes. Esforços para a obtenção de cinéticas utilizando diferentes matérias-primas e diferentes co-solventes, como MTBE, DEE e DME, são de grande interesse em trabalhos futuros. Poderão ser realizadas comparações entre os desempenhos das diferentes matérias-primas e dos diferentes co-solventes na produção de biodiesel, considerando uma análise preliminar da adequação do biodiesel produzido por estes às normas vigentes.

Outro assunto a ser abordado é a busca de uma melhor caracterização da matéria-prima, incluindo composição e propriedades físico-químicas. Quanto mais completa for essa caracterização, mais precisas serão as simulações do processo e mais realistas serão os resultados dos balanços de massa e energético.

Neste estudo, uma vez que o C_{eq} não causa grande impacto no custo total de produção, não foram abordados diferentes fluxogramas de processo, nem foram introduzidas integrações energéticas nos casos analisados. Tais assuntos também podem ser objetos da continuação deste trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, G. A., **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola**, Dissertação de mestrado pelo Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B-100) for middle distillate fuels**, ASTM D6751, 2003.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, Resolução nº 07, de 19 de março de 2008, Brasília, DOU 20.3.2008.

APOSTOLAKOU, A. A.; KOOKOS, I. K.; MARAZIOTI, C.; ANGELOPOULOS, K. C., **Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils**, Fuel Processing Technology, V. 90, 1023-1031, 2009.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P., **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 9, p 363-378, 2004.

BOOCOCK, D.G.B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; SIDI, H., **Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters**, Biomass and Bioenergy, Vol 11, no 1, pp. 43-50, 1996.

BOOCOCK, D.G.B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; LEE, C.; BULIGAN, S., **Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils**, JAOCS, Vol 75, no 9, 1998.

ÇAGLAR, E., **Biodiesel production using co-solvent**, Book of abstracts, European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Copenhagen, 16-20 September 2007.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V., **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acid**, Trans ASAE 2001, 44(6);1429-36, 2001.

COSTA, R. A. B., **Estudo das eficiências de operação e consumo de energia em plantas de produção de biodiesel**. 2009. 102f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2009.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L.; ZAGONAL, G. F.; RAMOS, L. P., **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova, v. 23, nº 4, p. 531-537, 2000.

DIAS, A. N., **Determinação simultânea de glicerol livre e total, mono-, di- e triglicerídeos em biodiesel etílico de girassol, mamona e da mistura de sebo e soja empregando GC-FID**. 2010. 115f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande - RS, 2010.

DOELL, R.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B., **Kinetic parameters of a homogeneous transmethylation of Soybean oil**, JAOCS, v. 85, p. 271-276, 2008.

ENCIMAR, J.M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ-REINARES, A., **Biodiesel from used frying oil: Variables affecting the yields and characteristics of biodiesel**, Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 5491-5499, 2005.

FABIANO, D. P.; ROSA, C. A.; MARCINIUK, L. L.; CARDOSO, D., **Simulação da reação de esterificação para obtenção do biodiesel**, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos- SP, 2007.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H., **Transesterification kinetics of soybean oil**, J. Am. Oil, Chem. Soc., 63: 1375-1380, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L., **Variables affecting the yield of fatty esters from transesterification vegetables oil**, J. Am. Oil Chem. Soc., 61: 1638-1643, 1984.

GERPEN, J. V; **Biodiesel processing and production**, Fuel Processing Technology, 86 (2005) 1097 – 1107.

GLISIC, S; SKALA, D, The prediction of critical parameters for triolein, diolein and monoolein and methyl esters, University of Belgrade, Belgrade, Serbia, 2007. Disponível em: <<http://sciencedirect.com>>. Acesso em: 20 mar. 2011.

HAAS, M. J.; Mc ALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A., **A process model to estimate biodiesel production costs**, Bioresource Technology 97, 671-678, 2006.

KAPILAKARN, K.; PEUGTONG, A., **A comparison of costs of biodiesel production from transesterification**, International Energy Journal, Vol 8, 1-6, 2007.

KARMEE, S.K.; CHANDNA, D.; RAVI, R.; CHADHA, A., **Kinetics of base-catalyzed transesterification of triglycerides from Pongamia Oil**, JAOCS, Vol 83, nº 10, 2006.

KUDSIANA, D.; SAKA, S., **Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol**, J Chem Eng Jpn, 2001, 34(3):373-87.

KUMAR, G. R.; RAVI, R.; CHADHA, A., **Kinetic studies of base-catalyzed transesterification reactions of non-edible oils to prepare biodiesel: the effect of co-solvent and temperature**, Energy Fuels, 25, 2826-2832, 2011.

LEE, K. W.; YU, J. X.; MEI, J. H.; YAN, Li; KIM, Y. W.; CHUNG, K. W., **A kinetic study on the transesterification of glyceril monooleate and soybean used frying oil to biodiesel**, J. Ind. Eng. Chem., v. 13, no 5, 799-807, 2007.

LIMA, L. L., **Produção de biodiesel a partir da hidroesterificação dos óleos de mamona e soja**, Dissertação de mestrado da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R. J., 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.; Química Nova, V. 32, No 6, 1596-1608, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A., **Biodiesel Production: a review**, Bioresource Technology, v. 70, no 1, 1-15, Outubro, 1999.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A., **Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais**, Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento, n° 32, p. 38-46, 2004.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F., **Possible methods for biodiesel production**, Renew. Sust. Energ. Rev., v.11, 1300-1311, 2007.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N., **Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10, 248 – 268, 2006.

MORAES, D. C., **Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando transesterificação alcalina seguida da adição on pot de H₂SO₄**, Universidade Federal do rio Grande, Escola de Química e alimentos, Rio Grande – RS, 2010.

MOURA, K. R. M.; **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. 2008. 126f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB, 2008.

NESTOR U.; SORIANO Jr.; VENDITTI, Richard; ARGYROPOULOS, D. S., **Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification**, Fuel 88, 560-565, 2009.

NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V., **A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids**, J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 75, no. 12, 1775 – 1783, 1997.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D., **Kinetics of transesterification of soybean oil**, J. Am. Oil. Chem. Soc, Vol. 74, no. 11, 1997.

OLIVEIRA, A. F.; SILVA-JR, D. T.; FRANÇA, L F.; CORRÊA, N. C.F.; ARAÚJO, M. E., **Planta para a produção de biodiesel utilizando o simulador Aspen Hysys**, UFPR, I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2006.

PERLINGEIRO, C. A. G., **Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos**, Editora Edgard Blücher, 2005

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M., **Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**, Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento, v. 26, p. 28-37, 2003.

RIBEIRO, V. E. M., **Simulação do processo de purificação do biodiesel**, 2010. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de Aveiro, Portugal, 2010.

SANDLER, S.I.; JIANG, J., **A new model for the viscosity of electrolyte solutions**, Ind. Eng. Chem. Res, 42 (25), pp 6267-6272, 2003.

SANTANA, G. C. S., **Simulação e Análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais**. 2008. 160f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.

SCHUCHARDT, U; VARGAS, R. M.; Gelbard, G., **Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of Rapeseed oil**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 99, p. 65-70, 1995.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review.**, *J. Braz. Chem. Soc.*, V.9, nº 3, pp. 199 – 210, 1998.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J., **Separation Process Principles**, 2^a ed., John Wiley, 2006.

SKARLIS, S.; KONDILI, E.; KALDELLIS, J.K., **Small-scale biodiesel production economics: a case study focus on Crete Island**, Journal of Cleaner Production, 20 (2012) 20-26.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., **Estudo de Catalisadores Heterogêneos Ácidos na Metanólise do Óleo de Soja**, *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília: Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2008.

SOTOFT, L. F.; RONG, B.; CHRISTENSEN, K. V.; NORDDAHL, B., **Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant**, Bioresource technology, 101, 5266-5274, 2010.

SRIDHARAN, R.; MATHAI, I. M., **Transesterification reactions**, J. Sci. Ind. Res. 33: 178-187, 1974.

SRIVASTAVA, A.; PRASSAD, R., **Triglycerides-based diesel fuels**. Renew Sustain Energy Rev, v. 4, p. 111-33, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R., **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica**, Química Nova, v. 30, nº 3, 667-676, 2007.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A., **Analysis, Synthesis and Design of chemical processes**, Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, NJ, 2003.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J., **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems**, Bioresource Technology v. 92 297 – 305, 2004.

VIEIRA, A. P. A., **Síntese de ésteres monoalquílicos de ácido palmítico utilizando lipase imobilizada e zeólitas**, 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul, Foz de Iguaçu – Brasil, p. 1-5, 2005.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E., **Química Orgânica: Estrutura e Função**, Bookman: Porto Alegre, 2004.

YOU, Y. D.; SHIE, J. L.; CHANG, C. Y.; HUANG, S. H.; PAI, C. Y.; YU, Y. H.; CHANG, C. H., **Economic cost analysis of biodiesel production: case in soybean oil**, Energy & Fuels 2008, 22, 182-189.

ZHANG, Y; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D.D.; KATES, M., **Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment**, Bioresource Technology 89, 1-16, 2003a.

ZHANG, Y; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M., **Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis**, Bioresource Technology v. 90, 229-240, 2003b.

ZHOU, W.; BOOCOCK, D. G. B., **Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of Soybean oil**, JAOCS, v. 83, nº 12, 2006.

ZHOU, W; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D. G. B., **Ethyl Esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils**, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canadá, MSS 3E5, 2003.

BIOCOMBUSTÍVEIS: a energia renovável, Jornal COAMO, Ed. 357, Campo Mourão / PR, Dezembro de 2006. Disponível em: <<http://www.coamo.com.br/jornalcoamo/dez06/agroenergia.html>>. Acesso em: 04 mai. 2012.

APÊNDICE A

Cálculo dos LE para os cinco casos em estudo e do Ceq pelos métodos de PERLINGEIRO E TOURTON *et al* (pág 81a 84)

Tipo	Descrição	06:01	09:01	12:01	15:01	THF
Cmp	Transesterificação (Reator)					
	Dimensão (D x L, m)	1,8x5,4	1,8x5,4	1,8x5,4	1,8x5,4	1,8x5,4
	Quantidade (unid)	1	1	1	1	1
	Custo (US \$)	112600	112600	112600	112600	112600
	Total	112600	112600	112600	112600	112600
	Flash					
	Dimensão (D x L, m)	0,6x10	0,6x10	0,6x10	0,6x10	0,6x10
	Quantidade (unid)	2	2	2	2	2
	Custo (US \$)	57219,91	57219,91	57219,91	57219,91	57219,91
	Total	114439,8	114439,8	114439,8	114439,8	114439,8
	Torre de Lavagem					
	Dimensão (D x L, m)	0,8x15	0,8x12,5	0,8x12,5	0,8x7,5	0,8x7,5
	Quantidade (unid)	1	1	1	1	1
	Custo (US \$)	210366,4	181749,4	181749,4	120656,4	120656,4
	Total	210366,4	181749,4	181749,4	120656,4	120656,4
	Decantador					
	Dimensão (D x L, m)	1,2x2,4	1,2x2,4	1,2x2,4	1,2x2,4	1,2x2,4
	Quantidade (unid)	1	1	1	1	1
	Custo (US \$)	38139,46	38139,46	38139,46	38139,46	38139,46
	Total	38139,46	38139,46	38139,46	38139,46	38139,46
Trocadores de Calor						
Quantidade (unid)	4	4	4	4	4	
Custo (US \$)	7250,75	7250,75	7250,75	7250,75	7250,75	
Total	29003	29003	29003	29003	29003	
Total Equipamentos						
		504548,7	475931,7	475931,7	414838,6	414838,6
R	Quantidade BD anual (t/ano)	14609,93	16472,3	17032,94	17249,32	17597,96
	Custo (US\$/t)	912,3	912,3	912,3	912,3	912,3
	Total	13328637	15027683	15539155	15736551	16054623
	Quantidade Glicerol (t/ano)	1433,574	1656,078	1730,012	1758,745	1800,092
	Custo (US\$/t)	160,8	160,8	160,8	160,8	160,8
	Total	230518,7	266297,3	278186	282806,2	289454,9
	Receita Total (US\$/ano)	13559156	15293980	15817341	16019357	16344077

óleo de soja degomado (Santana)							
	quantidade (t/ano)		17520	17520	17520	17520	17520
	Custo (US\$/ton)	600	804	804	804	804	804
	Total	0	14086080	14086080	14086080	14086080	14086080
metanol							
	quantidade (t/ano)		1691,556	1930,704	1994,652	2005,164	1967,496
	Custo (US\$/ton)	400	536	536	536	536	536
Cmp	Total	0	906674	1034857	1069133	1074768	1054578
NaOH (grau técnico)							
	quantidade (t/ano)		35,04	35,04	35,04	35,04	8,76
	Custo (US\$/ton)	700	938	938	938	938	938
	Total	0	32867,52	32867,52	32867,52	32867,52	8216,88
THF (99,9%)							
	quantidade (t/ano)	0	0	0	0	0	498,444
	Custo (US\$/ton)	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	Total	0	0	0	0	0	747666
Água							
	quantidade (t/ano)	8760	43800	35040	21900	8760	8760
	Custo (US\$/ton)	1	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34
	Total	8760	58692	46953,6	29346	11738,4	11738,4
	Total mp e reagentes (US\$/ano)		15084314	15200758	15217427	15205454	15908279
Vapor							
	quantidade (GJ/ano)		16088,62	19528,67	25435,54	27099,06	15008,51
	Custo (US\$/GJ)		7,78	7,78	7,78	7,78	7,78
Cutil	Total		125169,4	151933	197888,5	210830,7	116766,2
Água de resfriamento							
	quantidade (GJ/ano)		9622,948	12871,51	15682,41	18388,47	15149,98
	Custo(US\$/GJ)		0,354	0,354	0,354	0,354	0,354
	Total		3406,523	4556,513	5551,575	6509,517	5363,094
	Total utilidades (US\$/ano)	0	128576	156489,6	203440	217340,2	122129,3
	LE (US\$/ano)	0	-4108826	-3358821	-3150869	-3022221	-3279533
	LE (US\$/ano)		-4108826	-3358821	-3150869	-3022221	-3279533

Receita (Inovtecnologia)
 SKARLIS
 Preço Biodiesel: 912,3 US\$
 BACEN
 1Real=1,7dolar, 29/02
 1euro=1,34 dólar, 29/02

PERLINGEIRO + M&S 2010 (US\$)

CUSTO 1	D	H	Fc	Fp	Fm	MS	
112599,9575	5,904	17,712	1	1	1	5,205	Reator
57219,91046	1,968	32,8	1	1	1	5,205	Flash1
57219,91046	1,968	32,8	1	1	1	5,205	Flash2
38139,46222	3,936	7,872	1	1	1	5,205	Decantador
120656,3981	4,92	24,6	1	1	1	5,205	Torre-3p
151967,6764	4,92	32,8	1	1	1	5,205	Torre-4p
181749,4283	4,92	41	1	1	1	5,205	Torre-5p
210366,4184	4,92	49,2	1	1	1	5,205	Torre-6p

TURTON + CECPI 2010 e 2011 (US\$)

logCp	V(m ³)	K1	K2	K3	B1	B2	Fp	Fm	
4,146871532	13,74	3,4974	0,4485	0,1074	2,25	1,82	1	1	Reator
3,911433616	6	3,4974	0,4485	0,1074	2,25	1,82	1	1	Fl1
3,911433616	6	3,4974	0,4485	0,1074	2,25	1,82	1	1	Fl2
3,726103383	2,88	3,4974	0,4485	0,1074	2,25	1,82	1	1	Dec
4,087510489	11,25	3,4974	0,4485	0,1074	2,25	1,82	1	1	Torre-3p
4,173431605	15	3,4974	0,4485	0,1074	2,25	1,82	1	1	Torre-4p
4,242386233	18,75	3,4974	0,4485	0,1074	2,25	1,82	1	1	Torre-5p
4,300223758	22,5	3,4974	0,4485	0,1074	2,25	1,82	1	1	Torre-6p


log Cp	Cp	Cbm0	Fbm	CUSTO 2 CEPCI2010	CUSTO 3 CEPCI2011	Cbm1(2010)	Cbm2(2011)	
4,146871532	14023,99	57077,63	4,07	1,387406	1,488161	79189,8219	84940,71673	Reator
3,911433616	8155,181	33191,59	4,07	1,387406	1,488161	46050,1925	49394,43306	Fl1
3,911433616	8155,181	33191,59	4,07	1,387406	1,488161	46050,1925	49394,43306	Fl2
3,726103383	5322,349	21661,96	4,07	1,387406	1,488161	30053,92632	32236,49178	Dec
4,087510489	12232,37	49785,73	4,07	1,387406	1,488161	69073,00065	74089,19533	Torre-3p
4,173431605	14908,42	60677,27	4,07	1,387406	1,488161	84183,97715	90297,55574	Torre-4p
4,242386233	17473,75	71118,18	4,07	1,387406	1,488161	98669,7589	105835,3187	Torre-5p
4,300223758	19962,91	81249,03	4,07	1,387406	1,488161	112725,3498	120911,6497	Torre-6p


	CUSTO1	CUSTO2	CUSTO3
REATOR	112599,96	79189,82	84940,72
FL1	57219,91	46050,19	49394,43
FL2	57219,91	46050,19	49394,43
DECANTADOR	38139,46	30053,93	32236,49
TORRE-3P	120656,40	69073	74089,2
TORRE-4P	151967,68	84183,98	90297,56
TORRE-5P	181749,43	98669,76	105835,3
TORRE-6P	210366,42	112725,3	120911,6


APÊNDICE B


Relatório Aspen/HYSYS referente às condições e composições das correntes dos seguintes casos em estudo:


- A (antes das modificações): pág 86 a 87
- A (depois das modificações): pág 88 a 89
- B (antes das modificações): pág 80 a 91
- B (depois das modificações): pág 92 a 93
- C (antes das modificações): pág 94 a 95
- C (depois das modificações): pág 96 a 97
- D: pág 98 a 99
- T: pág 100 a 101


1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA		Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\NZorig2				
2			Unit Set: EuroSI				
3			Date/Time: Thu Apr 26 21:22:56 2012				
4							
5	Workbook: Case (Main)						
6	Material Streams Fluid Pkg: All						
7							
8							
9							
10							
11	Name	óleo	3	4	8	9	
12	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	
13	Temperature (C)	25.00 *	25.00	50.00 *	140.0 *	140.0	
14	Pressure (bar)	1.013 *	1.013	1.013 *	1.013	1.013	
15	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	15.81	15.81	7.390	8.421	
16	Mass Flow (kg/h)	2000 *	2439	2439	240.3	2198	
17	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	2.667	2.667	0.3007	2.421	
18	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-1.728e+006	-1.697e+006	-3.486e+005	-1.334e+006	
19	Name	7	10	11	13	12	
20	Vapour Fraction	0.4674	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	
21	Temperature (C)	140.0 *	140.0 *	122.0	122.0	122.0 *	
22	Pressure (bar)	1.013 *	1.013 *	1.013	1.013	1.013	
23	Molar Flow (kgmole/h)	15.81	8.421	0.0000	2.046	6.375	
24	Mass Flow (kg/h)	2439	2198	0.0000	176.5	2022	
25	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.722	2.421	0.0000	0.1445	2.277	
26	Heat Flow (kcal/h)	-1.683e+006	-1.334e+006	0.0000	-2.931e+005	-1.064e+006	
27	Name	14	15	16	2	MeOH	
28	Vapour Fraction	0.0000	0.0031	0.0688	0.0000	0.0000	
29	Temperature (C)	50.00 *	76.23	75.69	25.00	25.00 *	
30	Pressure (bar)	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013	1.013 *	
31	Molar Flow (kgmole/h)	55.51	30.12	31.77	13.55	6.063	
32	Mass Flow (kg/h)	1000 *	2365	656.8	438.5	194.3	
33	Liquid Volume Flow (m3/h)	1.002	2.616	0.6630	0.5470	0.2442	
34	Heat Flow (kcal/h)	-3.755e+006	-2.677e+006	-2.141e+006	-7.750e+005	-3.470e+005	
35	Name	1	19	17	18	20	
36	Vapour Fraction	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000	
37	Temperature (C)	25.00	140.0 *	140.0 *	140.0	25.00 *	
38	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013 *	
39	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	7.389 *	24.07	6.045	7.389	
40	Mass Flow (kg/h)	2000	240.3	448.3	1917	240.3	
41	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	0.3006	0.4508	2.165	0.3006	
42	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-3.485e+005	-1.373e+006	-9.909e+005	-4.260e+005	
43	Name	5	6	NaOH			
44	Vapour Fraction	1.0000	0.0000	0.0000			
45	Temperature (C)	50.00	50.00 *	25.00 *			
46	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	1.013 *			
47	Molar Flow (kgmole/h)	0.0000	15.81	0.1000			
48	Mass Flow (kg/h)	0.0000	2439	4.000 *			
49	Liquid Volume Flow (m3/h)	0.0000	2.722	2.244e-003			
50	Heat Flow (kcal/h)	0.0000	-1.860e+006	-1994			
51	Compositions Fluid Pkg: All						
52							
53	Name	óleo	3	4	8	9	
54	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0013	0.0013	0.0029	0.2142	
55	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.0002	0.0002	0.0005	0.6707	
56	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.8491	0.8491	0.9964	0.0492	
57	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000 *	0.1429	0.1429	0.0002	0.0304	
58	Comp Mole Frac (Diolinea*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0190	
59	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0046	
60	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
61	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0063	0.0063	0.0000	0.0119	
62							
63							
64							
65							
66							
67							
68							
69	Hyprotech Ltd.		Aspen HYSYS Version 2006 (20.0.0.6728)		Page 1 of 3		


1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA			Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\NZorig2		
2				Unit Set: EuroSI		
3				Date/Time: Thu Apr 26 21:22:56 2012		
4						
5						
6	Workbook: Case (Main) (continued)					
7						
8						
9	Compositions (continued)			Fluid Pkg: All		
10						
11	Name	7	10	11	13	12
12	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.1154	0.2142	0.0015	0.8684	0.0042
13	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.3575	0.6707	0.0002	0.0002	0.8960
14	Comp Mole Frac (Methanol)	0.4919	0.0492	0.9981	0.1185	0.0269
15	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0163	0.0304	0.0002	0.0021	0.0395
16	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0101	0.0190	0.0000	0.0002	0.0251
17	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0025	0.0046	0.0000	0.0000	0.0061
18	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
19	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0063	0.0119	0.0000	0.0106	0.0123
20	Name	14	15	16	2	MeOH
21	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0000	0.0008	0.0016	0.0000 *
22	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.1875	0.0000	0.0003	0.0000 *
23	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.0001	0.0053	0.9907	1.0000 *
24	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000 *	0.0058	0.0024	0.0001	0.0000 *
25	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0047	0.0006	0.0000	0.0000 *
26	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0011	0.0002	0.0000	0.0000 *
27	Comp Mole Frac (H2O)	1.0000 *	0.7995	0.9894	0.0000	0.0000 *
28	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0013	0.0013	0.0074	0.0000 *
29	Name	1	19	17	18	20
30	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0029 *	0.0000	0.0000	0.0029
31	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.0005 *	0.0012	0.9296	0.0005
32	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000	0.9964 *	0.0001	0.0000	0.9964
33	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000	0.0002 *	0.0003	0.0277	0.0002
34	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0234	0.0000
35	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0055	0.0000
36	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000 *	0.9983	0.0075	0.0000
37	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0062	0.0000
38	Name	5	6	NaOH		
39	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.1154	0.0000 *		
40	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.3575	0.0000 *		
41	Comp Mole Frac (Methanol)	1.0000	0.4919	0.0000 *		
42	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000	0.0163	0.0000 *		
43	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0101	0.0000 *		
44	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0025	0.0000 *		
45	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000 *		
46	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0063	1.0000 *		


1			Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\NZorig2			
2		LEGENDS				
3		Calgary, Alberta				
4		CANADA	Unit Set: EuroSI			
5				Date/Time: Thu Apr 26 21:26:48 2012		
6	Workbook: Case (Main)					
7						
8						
9	Material Streams					Fluid Pkg: All
10						
11	Name	óleo	3	4	8	9
12	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
13	Temperature (C)	25.00 *	25.00	50.00 *	140.0 *	140.0
14	Pressure (bar)	1.013 *	1.013	1.013 *	1.013	1.013
15	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	15.81	15.81	7.390	8.421
16	Mass Flow (kg/h)	2000 *	2439	2439	240.3	2198
17	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	2.667	2.667	0.3007	2.421
18	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-1.728e+006	-1.697e+006	-3.486e+005	-1.334e+006
19	Name	7	10	11	13	12
20	Vapour Fraction	0.4674	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
21	Temperature (C)	140.0 *	140.0 *	122.0	122.0	122.0 *
22	Pressure (bar)	1.013 *	1.013 *	1.013	1.013	1.013
23	Molar Flow (kgmole/h)	15.81	8.421	0.0000	2.046	6.375
24	Mass Flow (kg/h)	2439	2198	0.0000	176.5	2022
25	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.722	2.421	0.0000	0.1445	2.277
26	Heat Flow (kcal/h)	-1.683e+006	-1.334e+006	0.0000	-2.931e+005	-1.064e+006
27	Name	14	15	16	2	MeOH
28	Vapour Fraction	0.0000	0.0671	0.0398	0.0000	0.0000
29	Temperature (C)	90.00 *	77.03	76.14	25.00	25.00 *
30	Pressure (bar)	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013	1.013 *
31	Molar Flow (kgmole/h)	277.5	24.15	259.8	13.55	6.063
32	Mass Flow (kg/h)	5000 *	2034	4988	438.5	194.3
33	Liquid Volume Flow (m3/h)	5.010	2.271	5.015	0.5470	0.2442
34	Heat Flow (kcal/h)	-1.857e+007	-2.178e+006	-1.746e+007	-7.750e+005	-3.470e+005
35	Name	1	19	17	18	20
36	Vapour Fraction	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
37	Temperature (C)	25.00	140.0 *	140.0 *	140.0	25.00 *
38	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013 *
39	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	7.389 *	18.43	5.713	7.389
40	Mass Flow (kg/h)	2000	240.3	338.5	1696	240.3
41	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	0.3006	0.3401	1.931	0.3006
42	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-3.485e+005	-1.050e+006	-8.966e+005	-4.260e+005
43	Name	5	6	NaOH		
44	Vapour Fraction	1.0000	0.0000	0.0000		
45	Temperature (C)	50.00	50.00 *	25.00 *		
46	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	1.013 *		
47	Molar Flow (kgmole/h)	0.0000	15.81	0.1000		
48	Mass Flow (kg/h)	0.0000	2439	4.000 *		
49	Liquid Volume Flow (m3/h)	0.0000	2.722	2.244e-003		
50	Heat Flow (kcal/h)	0.0000	-1.860e+006	-1994		
51	Compositions					Fluid Pkg: All
52						
53	Name	óleo	3	4	8	9
54	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0013	0.0013	0.0029	0.2142
55	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.0002	0.0002	0.0005	0.6707
56	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.8491	0.8491	0.9964	0.0492
57	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000 *	0.1429	0.1429	0.0002	0.0304
58	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0190
59	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0046
60	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
61	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0063	0.0063	0.0000	0.0119
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69	Hypotech Ltd.		Aspen HYSYS Version 2006 (20.0.0.6728)			Page 1 of 3


1				Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2008\Cases\NZorig2		
2	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA			Unit Set: EuroSI		
3				Date/Time: Thu Apr 26 21:26:48 2012		
4						
5						
6	Workbook: Case (Main) (continued)					
7						
8						
9	Compositions (continued)				Fluid Pkg:	All
10						
11	Name	7	10	11	13	12
12	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.1154	0.2142	0.0015	0.8684	0.0042
13	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.3575	0.6707	0.0002	0.0002	0.8860
14	Comp Mole Frac (Methanol)	0.4919	0.0492	0.9981	0.1185	0.0269
15	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0163	0.0304	0.0002	0.0021	0.0395
16	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0101	0.0190	0.0000	0.0002	0.0251
17	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0025	0.0046	0.0000	0.0000	0.0061
18	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
19	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0063	0.0119	0.0000	0.0106	0.0123
20	Name	14	15	16	2	MeOH
21	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0000	0.0001	0.0016	0.0000 *
22	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.2339	0.0000	0.0003	0.0000 *
23	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.0000	0.0007	0.9907	1.0000 *
24	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0010	0.0001	0.0000 *
25	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0017	0.0005	0.0000	0.0000 *
26	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0002	0.0001	0.0000	0.0000 *
27	Comp Mole Frac (H2O)	1.0000 *	0.7642	0.9974	0.0000	0.0000 *
28	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0000	0.0003	0.0074	0.0000 *
29	Name	1	19	17	18	20
30	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0029 *	0.0000	0.0000	0.0029
31	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.0005 *	0.0012	0.9845	0.0005
32	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000	0.9964 *	0.0000	0.0000	0.9964
33	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000	0.0002 *	0.0000	0.0001	0.0002
34	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0070	0.0000
35	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0008	0.0000
36	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000 *	0.9988	0.0076	0.0000
37	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000
38	Name	5	6	NaOH		
39	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.1154	0.0000 *		
40	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.3575	0.0000 *		
41	Comp Mole Frac (Methanol)	1.0000	0.4919	0.0000 *		
42	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000	0.0163	0.0000 *		
43	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0101	0.0000 *		
44	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0025	0.0000 *		
45	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000 *		
46	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0063	1.0000 *		


1			Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\NZorig9			
2	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA	Unit Set: EuroSI				
3		Date/Time: Thu Apr 26 21:42:21 2012				
4						
5						
6	Workbook: Case (Main)					
7						
8						
9	Material Streams					
10					Fluid Pkg: All	
11	Name	oleo	1	2	7	10
12	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
13	Temperature (C)	25.00 *	25.00	50.00 *	140.0 *	140.0
14	Pressure (bar)	1.013 *	1.013	1.013 *	1.013	1.013
15	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	22.59	22.59	13.39	9.197
16	Mass Flow (kg/h)	2000 *	2657	2657	434.0	2223
17	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	2.941	2.941	0.5434	2.458
18	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-2.118e+006	-2.082e+006	-6.311e+005	-1.401e+006
19	Name	11	12	13	14	15
20	Vapour Fraction	0.5928	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
21	Temperature (C)	140.0 *	140.0 *	122.0	122.0	122.0 *
22	Pressure (bar)	1.013 *	1.013 *	1.013	1.013	1.013
23	Molar Flow (kgmole/h)	22.59	9.197	0.0000	2.359	6.838
24	Mass Flow (kg/h)	2657	2223	0.0000	200.9	2022
25	Liquid Volume Flow (m3/h)	3.002	2.458	0.0000	0.1638	2.294
26	Heat Flow (kcal/h)	-2.032e+006	-1.401e+006	0.0000	-3.372e+005	-1.087e+006
27	Name	16	17	18	20	MeOH
28	Vapour Fraction	0.0000	0.0067	0.0680	0.0000	0.0000
29	Temperature (C)	50.00 *	76.24	75.54	25.00	25.00 *
30	Pressure (bar)	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013	1.013 *
31	Molar Flow (kgmole/h)	55.51	31.50	30.85	20.33	6.822
32	Mass Flow (kg/h)	1000 *	2436	586.5	657.1	218.6
33	Liquid Volume Flow (m3/h)	1.002	2.707	0.5895	0.8210	0.2747
34	Heat Flow (kcal/h)	-3.755e+006	-2.782e+006	-2.060e+006	-1.165e+006	-3.904e+005
35	Name	22	19	21	23	24
36	Vapour Fraction	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
37	Temperature (C)	25.00	140.0 *	140.0 *	140.0	25.00 *
38	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013 *
39	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	13.41 *	24.93	6.568	13.41
40	Mass Flow (kg/h)	2000	434.5	460.0	1976	434.5
41	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	0.5440	0.4624	2.245	0.5440
42	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-6.319e+005	-1.421e+006	-1.038e+006	-7.724e+005
43	Name	3	4	NaOH		
44	Vapour Fraction	1.0000	0.0000	0.0000		
45	Temperature (C)	50.00	50.00 *	25.00 *		
46	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	1.013 *		
47	Molar Flow (kgmole/h)	0.0000	22.59	0.1000		
48	Mass Flow (kg/h)	0.0000	2657	4.000 *		
49	Liquid Volume Flow (m3/h)	0.0000	3.002	2.244e-003		
50	Heat Flow (kcal/h)	0.0000	-2.270e+006	-1994		
51	Compositions					
52					Fluid Pkg: All	
53	Name	oleo	1	2	7	10
54	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0017	0.0017	0.0029	0.2260
55	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.0003	0.0003	0.0005	0.6924
56	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.8935	0.8935	0.9965	0.0511
57	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000 *	0.1000	0.1000	0.0001	0.0083
58	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0082
59	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0031
60	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
61	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0044	0.0044	0.0000	0.0109
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69	Hyprotech Ltd.		Aspen HYSYS Version 2006 (20.0.0.6728)		Page 1 of 3	


1					Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\NZorig9	
2	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA				Unit Set: EuroSI	
3					Date/Time: Thu Apr 26 21:42:21 2012	
4						
5						
6	Workbook: Case (Main) (continued)					
7						
8						
9	Compositions (continued)				Fluid Pkg:	All
10						
11	Name	11	12	13	14	15
12	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0937	0.2260	0.0016	0.8702	0.0038
13	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.2822	0.6924	0.0002	0.0002	0.9312
14	Comp Mole Frac (Methanol)	0.6116	0.0511	0.9981	0.1185	0.0279
15	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0034	0.0083	0.0001	0.0008	0.0109
16	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0033	0.0082	0.0000	0.0001	0.0109
17	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0013	0.0031	0.0000	0.0000	0.0042
18	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
19	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0044	0.0109	0.0000	0.0102	0.0111
20	Name	16	17	18	20	MeOH
21	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0000	0.0008	0.0019	0.0000 *
22	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.2021	0.0000	0.0003	0.0000 *
23	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.0001	0.0061	0.9928	1.0000 *
24	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000 *	0.0016	0.0007	0.0000	0.0000 *
25	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0021	0.0002	0.0000	0.0000 *
26	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0008	0.0001	0.0000	0.0000 *
27	Comp Mole Frac (H2O)	1.0000 *	0.7919	0.9908	0.0000	0.0000 *
28	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0012	0.0012	0.0049	0.0000 *
29	Name	22	19	21	23	24
30	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0029 *	0.0000	0.0000	0.0029
31	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.0005 *	0.0012	0.9649	0.0005
32	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000	0.9965 *	0.0002	0.0000	0.9965
33	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000	0.0001 *	0.0001	0.0075	0.0001
34	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0102	0.0000
35	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0038	0.0000
36	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000 *	0.9985	0.0077	0.0000
37	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0058	0.0000
38	Name	3	4	NaOH		
39	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0937	0.0000 *		
40	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.2822	0.0000 *		
41	Comp Mole Frac (Methanol)	1.0000	0.6116	0.0000 *		
42	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000	0.0034	0.0000 *		
43	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0033	0.0000 *		
44	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0013	0.0000 *		
45	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000 *		
46	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0044	1.0000 *		


1			Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\NZorig9			
2	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA		Unit Set: EuroSI			
3			Date/Time: Thu Apr 26 21:43:21 2012			
4						
5						
6	Workbook: Case (Main)					
7						
8						
9	Material Streams					Fluid Pkg: All
10						
11	Name	oleo	1	2	7	10
12	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
13	Temperature (C)	25.00 *	25.00	50.00 *	140.0 *	140.0
14	Pressure (bar)	1.013 *	1.013	1.013 *	1.013	1.013
15	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	22.59	22.59	13.39	9.197
16	Mass Flow (kg/h)	2000 *	2657	2657	434.0	2223
17	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	2.941	2.941	0.5434	2.458
18	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-2.118e+006	-2.082e+006	-6.311e+005	-1.401e+006
19	Name	11	12	13	14	15
20	Vapour Fraction	0.5928	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
21	Temperature (C)	140.0 *	140.0 *	122.0	122.0	122.0 *
22	Pressure (bar)	1.013 *	1.013 *	1.013	1.013	1.013
23	Molar Flow (kgmole/h)	22.59	9.197	0.0000	2.359	6.838
24	Mass Flow (kg/h)	2657	2223	0.0000	200.9	2022
25	Liquid Volume Flow (m3/h)	3.002	2.458	0.0000	0.1638	2.294
26	Heat Flow (kcal/h)	-2.032e+006	-1.401e+006	0.0000	-3.372e+005	-1.087e+006
27	Name	16	17	18	20	MeOH
28	Vapour Fraction	0.0000	0.0677	0.0431	0.0000	0.0000
29	Temperature (C)	90.00 *	77.04	76.09	25.00	25.00 *
30	Pressure (bar)	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013	1.013 *
31	Molar Flow (kgmole/h)	222.0	27.13	201.7	20.33	6.822
32	Mass Flow (kg/h)	4000 *	2286	3736	657.1	218.6
33	Liquid Volume Flow (m3/h)	4.008	2.554	3.749	0.8210	0.2747
34	Heat Flow (kcal/h)	-1.486e+007	-2.447e+006	-1.350e+007	-1.165e+006	-3.904e+005
35	Name	22	19	21	23	24
36	Vapour Fraction	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
37	Temperature (C)	25.00	140.0 *	140.0 *	140.0	25.00 *
38	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013 *
39	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	13.41 *	20.69	6.434	13.41
40	Mass Flow (kg/h)	2000	434.5	380.1	1906	434.5
41	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	0.5440	0.3819	2.172	0.5440
42	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-6.319e+005	-1.179e+006	-1.009e+006	-7.724e+005
43	Name	3	4	NaOH		
44	Vapour Fraction	1.0000	0.0000	0.0000		
45	Temperature (C)	50.00	50.00 *	25.00 *		
46	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	1.013 *		
47	Molar Flow (kgmole/h)	0.0000	22.59	0.1000		
48	Mass Flow (kg/h)	0.0000	2657	4.000 *		
49	Liquid Volume Flow (m3/h)	0.0000	3.002	2.244e-003		
50	Heat Flow (kcal/h)	0.0000	-2.270e+006	-1994		
51	Compositions					Fluid Pkg: All
52						
53	Name	oleo	1	2	7	10
54	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0017	0.0017	0.0029	0.2260
55	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.0003	0.0003	0.0005	0.6924
56	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.8935	0.8935	0.9965	0.0511
57	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000 *	0.1000	0.1000	0.0001	0.0083
58	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0082
59	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0031
60	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
61	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0044	0.0044	0.0000	0.0109
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69	Hyprotech Ltd.		Aspen HYSYS Version 2006 (20.0.0.6728)		Page 1 of 3	


1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA					Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\NZorig9				
2						Unit Set: EuroSI				
3						Date/Time: Thu Apr 26 21:43:21 2012				
4										
5										
6	Workbook: Case (Main) (continued)									
7										
8										
9	Compositions (continued)					Fluid Pkg:		All		
10										
11	Name	11	12	13	14	15				
12	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0937	0.2260	0.0016	0.8702	0.0038				
13	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.2822	0.6924	0.0002	0.0002	0.9312				
14	Comp Mole Frac (Methanol)	0.6116	0.0511	0.9981	0.1185	0.0279				
15	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0034	0.0083	0.0001	0.0008	0.0109				
16	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0033	0.0082	0.0000	0.0001	0.0109				
17	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0013	0.0031	0.0000	0.0000	0.0042				
18	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
19	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0044	0.0109	0.0000	0.0102	0.0111				
20	Name	16	17	18	20	MeOH				
21	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0000	0.0001	0.0019	0.0000 *				
22	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.2347	0.0000	0.0003	0.0000 *				
23	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.0000	0.0009	0.9928	1.0000 *				
24	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000 *	0.0001	0.0004	0.0000	0.0000 *				
25	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0012	0.0002	0.0000	0.0000 *				
26	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0003	0.0001	0.0000	0.0000 *				
27	Comp Mole Frac (H2O)	1.0000 *	0.7637	0.9979	0.0000	0.0000 *				
28	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0000	0.0004	0.0049	0.0000 *				
29	Name	22	19	21	23	24				
30	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0029 *	0.0000	0.0000	0.0029				
31	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.0005 *	0.0012	0.9856	0.0005				
32	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000	0.9965 *	0.0000	0.0000	0.9965				
33	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000	0.0001 *	0.0000	0.0003	0.0001				
34	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0051	0.0000				
35	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0014	0.0000				
36	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000 *	0.9988	0.0076	0.0000				
37	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000				
38	Name	3	4	NaOH						
39	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0937	0.0000 *						
40	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.2822	0.0000 *						
41	Comp Mole Frac (Methanol)	1.0000	0.6116	0.0000 *						
42	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000	0.0034	0.0000 *						
43	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0033	0.0000 *						
44	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0013	0.0000 *						
45	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000 *						
46	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0044	1.0000 *						


1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA		Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\WZorig12			
2			Unit Set: EuroSI			
3			Date/Time: Thu Apr 26 21:31:13 2012			
4						
5						
6	Workbook: Case (Main)					
7						
8						
9	Material Streams					Fluid Pkg: All
10						
11	Name	óleo	1	2	7	10
12	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
13	Temperature (C)	25.00 *	25.00	50.00 *	140.0 *	140.0
14	Pressure (bar)	1.013 *	1.013	1.013 *	1.013	1.013
15	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	29.36	29.36	19.93	9.439
16	Mass Flow (kg/h)	2000 *	2876	2876	645.1	2231
17	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	3.215	3.215	0.8078	2.470
18	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-2.508e+006	-2.467e+006	-9.389e+005	-1.423e+006
19	Name	11	12	13	14	15
20	Vapour Fraction	0.6786	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
21	Temperature (C)	140.0 *	140.0 *	122.0	122.0	122.0 *
22	Pressure (bar)	1.013 *	1.013 *	1.013	1.013	1.013
23	Molar Flow (kgmole/h)	29.36	9.439	0.0000	2.462	6.976
24	Mass Flow (kg/h)	2876	2231	0.0000	208.7	2022
25	Liquid Volume Flow (m3/h)	3.277	2.470	0.0000	0.1699	2.300
26	Heat Flow (kcal/h)	-2.362e+006	-1.423e+006	0.0000	-3.518e+005	-1.094e+006
27	Name	16	17	18	20	MeOH
28	Vapour Fraction	0.0000	0.0077	0.0677	0.0000	0.0000
29	Temperature (C)	50.00 *	76.25	75.50	25.00	25.00 *
30	Pressure (bar)	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013	1.013 *
31	Molar Flow (kgmole/h)	55.51	31.92	30.57	27.10	7.092
32	Mass Flow (kg/h)	1000 *	2456	566.4	875.9	227.2
33	Liquid Volume Flow (m3/h)	1.002	2.733	0.5686	1.095	0.2856
34	Heat Flow (kcal/h)	-3.755e+006	-2.813e+006	-2.035e+006	-1.555e+006	-4.058e+005
35	Name	22	19	21	23	24
36	Vapour Fraction	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
37	Temperature (C)	25.00	140.0 *	140.0 *	140.0	25.00 *
38	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013 *
39	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	19.91 *	25.20	6.723	19.91
40	Mass Flow (kg/h)	2000	644.7	463.5	1992	644.7
41	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	0.8073	0.4658	2.267	0.8073
42	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-9.383e+005	-1.436e+006	-1.052e+006	-1.147e+006
43	Name	3	4	NaOH		
44	Vapour Fraction	1.0000	0.0000	0.0000		
45	Temperature (C)	50.00	50.00 *	25.00 *		
46	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	1.013 *		
47	Molar Flow (kgmole/h)	0.0000	29.36	0.1000		
48	Mass Flow (kg/h)	0.0000	2876	4.000 *		
49	Liquid Volume Flow (m3/h)	0.0000	3.277	2.244e-003		
50	Heat Flow (kcal/h)	0.0000	-2.664e+006	-1994		
51	Compositions					Fluid Pkg: All
52						
53	Name	óleo	1	2	7	10
54	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0020	0.0020	0.0029	0.2299
55	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.0003	0.0003	0.0005	0.6984
56	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.9173	0.9173	0.9966	0.0517
57	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000 *	0.0769	0.0769	0.0000	0.0030
58	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0042
59	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0022
60	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
61	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0034	0.0034	0.0000	0.0106
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69	Hyprotech Ltd.		Aspen HYSYS Version 2006 (20.0.0.6728)		Page 1 of 3	


1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA					Case Name:	C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\NZorig12
2						Unit Set:	EuroSI
3						Date/Time:	Thu Apr 26 21:31:13 2012
4							
5							
6	Workbook: Case (Main) (continued)						
7	Compositions (continued)						
8						Fluid Pkg:	All
9							
10							
11	Name	11	12	13	14	15	
12	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0759	0.2299	0.0016	0.8709	0.0037	
13	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.2248	0.6984	0.0002	0.0002	0.9448	
14	Comp Mole Frac (Methanol)	0.6929	0.0517	0.9981	0.1184	0.0282	
15	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0010	0.0030	0.0000	0.0003	0.0040	
16	Comp Mole Frac (Diioleina*)	0.0013	0.0042	0.0000	0.0001	0.0056	
17	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0007	0.0022	0.0000	0.0000	0.0030	
18	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
19	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0034	0.0106	0.0000	0.0101	0.0108	
20	Name	16	17	18	20	MeOH	
21	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0000	0.0008	0.0021	0.0000 *	
22	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.2065	0.0000	0.0004	0.0000 *	
23	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.0001	0.0063	0.9938	1.0000 *	
24	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000 *	0.0006	0.0003	0.0000	0.0000 *	
25	Comp Mole Frac (Diioleina*)	0.0000 *	0.0011	0.0001	0.0000	0.0000 *	
26	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0006	0.0001	0.0000	0.0000 *	
27	Comp Mole Frac (H2O)	1.0000 *	0.7899	0.9912	0.0000	0.0000 *	
28	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0012	0.0012	0.0037	0.0000 *	
29	Name	22	19	21	23	24	
30	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0029 *	0.0000	0.0000	0.0029	
31	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.0005 *	0.0012	0.9757	0.0005	
32	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000	0.9966 *	0.0002	0.0000	0.9966	
33	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000	0.0000 *	0.0000	0.0027	0.0000	
34	Comp Mole Frac (Diioleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0052	0.0000	
35	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0028	0.0000	
36	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000 *	0.9986	0.0078	0.0000	
37	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0058	0.0000	
38	Name	3	4	NaOH			
39	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0759	0.0000 *			
40	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.2248	0.0000 *			
41	Comp Mole Frac (Methanol)	1.0000	0.6929	0.0000 *			
42	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000	0.0010	0.0000 *			
43	Comp Mole Frac (Diioleina*)	0.0000	0.0013	0.0000 *			
44	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0007	0.0000 *			
45	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000 *			
46	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0034	1.0000 *			


1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA					Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\INZorig14				
2						Unit Set: EuroSI				
3						Date/Time: Thu Apr 26 21:40:50 2012				
4										
5	Workbook: Case (Main)									
6	Material Streams Fluid Pkg: All									
7										
8										
9										
10										
11	Name	óleo	3	4	8	9				
12	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000				
13	Temperature (C)	25.00 *	25.00	50.00 *	140.0 *	140.0				
14	Pressure (bar)	1.013 *	1.013	1.013 *	1.013	1.013				
15	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	29.36	29.36	19.93	9.439				
16	Mass Flow (kg/h)	2000 *	2876	2876	645.1	2231				
17	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	3.215	3.215	0.8078	2.470				
18	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-2.508e+006	-2.467e+006	-9.389e+005	-1.423e+006				
19	Name	7	10	11	13	12				
20	Vapour Fraction	0.6786	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000				
21	Temperature (C)	140.0 *	140.0 *	122.0	122.0	122.0 *				
22	Pressure (bar)	1.013 *	1.013 *	1.013	1.013	1.013				
23	Molar Flow (kgmole/h)	29.36	9.439	0.0000	2.462	6.976				
24	Mass Flow (kg/h)	2876	2231	0.0000	208.7	2022				
25	Liquid Volume Flow (m3/h)	3.277	2.470	0.0000	0.1699	2.300				
26	Heat Flow (kcal/h)	-2.362e+006	-1.423e+006	0.0000	-3.518e+005	-1.094e+006				
27	Name	14	15	16	2	MeOH				
28	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0374	0.0000	0.0000				
29	Temperature (C)	70.00 *	71.26	75.97	25.00	25.00 *				
30	Pressure (bar)	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013	1.013 *				
31	Molar Flow (kgmole/h)	138.8	33.47	112.3	27.10	7.092				
32	Mass Flow (kg/h)	2500 *	2464	2058	875.9	227.2				
33	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.505	2.741	2.064	1.095	0.2856				
34	Heat Flow (kcal/h)	-9.336e+006	-2.921e+006	-7.508e+006	-1.555e+006	-4.058e+005				
35	Name	1	19	17	18	20				
36	Vapour Fraction	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000				
37	Temperature (C)	25.00	140.0 *	140.0 *	140.0	25.00 *				
38	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013 *				
39	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	19.91 *	26.81	6.657	19.91				
40	Mass Flow (kg/h)	2000	644.7	492.5	1972	644.7				
41	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	0.8073	0.4949	2.246	0.8073				
42	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-9.383e+005	-1.527e+006	-1.043e+006	-1.147e+006				
43	Name	5	6	NaOH						
44	Vapour Fraction	1.0000	0.0000	0.0000						
45	Temperature (C)	50.00	50.00 *	25.00 *						
46	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	1.013 *						
47	Molar Flow (kgmole/h)	0.0000	29.36	0.1000						
48	Mass Flow (kg/h)	0.0000	2876	4.000 *						
49	Liquid Volume Flow (m3/h)	0.0000	3.277	2.244e-003						
50	Heat Flow (kcal/h)	0.0000	-2.664e+006	-1994						
51	Compositions Fluid Pkg: All									
52										
53	Name	óleo	3	4	8	9				
54	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0020	0.0020	0.0029	0.2299				
55	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.0003	0.0003	0.0005	0.6984				
56	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.9173	0.9173	0.9966	0.0517				
57	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000 *	0.0769	0.0769	0.0000	0.0030				
58	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0042				
59	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0022				
60	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
61	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0034	0.0034	0.0000	0.0106				
62										
63										
64										
65										
66										
67										
68										
69	Hyprotech Ltd.			Aspen HYSYS Version 2006 (20.0.0.6728)				Page 1 of 3		

1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA			Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\NZorig12		
2				Unit Set: EuroSI		
3				Date/Time: Thu Apr 26 21:40:50 2012		
4						
5						
6	Workbook: Case (Main) (continued)					
7						
8	Compositions (continued)					
9						Fluid Pkg: All
10						
11	Name	7	10	11	13	12
12	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0759	0.2299	0.0016	0.8709	0.0037
13	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.2248	0.6984	0.0002	0.0002	0.9448
14	Comp Mole Frac (Methanol)	0.6929	0.0517	0.9981	0.1184	0.0282
15	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0010	0.0030	0.0000	0.0003	0.0040
16	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0013	0.0042	0.0000	0.0001	0.0056
17	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0007	0.0022	0.0000	0.0000	0.0030
18	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
19	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0034	0.0106	0.0000	0.0101	0.0108
20	Name	14	15	16	2	MeOH
21	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0000	0.0002	0.0021	0.0000 *
22	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.1969	0.0000	0.0004	0.0000 *
23	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.0000	0.0018	0.9938	1.0000 *
24	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000 *	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000 *
25	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0008	0.0001	0.0000	0.0000 *
26	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0004	0.0001	0.0000	0.0000 *
27	Comp Mole Frac (H2O)	1.0000 *	0.8016	0.9970	0.0000	0.0000 *
28	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0001	0.0006	0.0037	0.0000 *
29	Name	1	19	17	18	20
30	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0029 *	0.0000	0.0000	0.0029
31	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.0005 *	0.0012	0.9851	0.0005
32	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000	0.9966 *	0.0000	0.0000	0.9966
33	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000	0.0000 *	0.0000	0.0008	0.0000
34	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0041	0.0000
35	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0019	0.0000
36	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000 *	0.9988	0.0076	0.0000
37	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0005	0.0000
38	Name	5	6	NaOH		
39	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0759	0.0000 *		
40	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.2248	0.0000 *		
41	Comp Mole Frac (Methanol)	1.0000	0.6929	0.0000 *		
42	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000	0.0010	0.0000 *		
43	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0013	0.0000 *		
44	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0007	0.0000 *		
45	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000 *		
46	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0034	1.0000 *		

1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA		Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\INZorig15			
2			Unit Set: EuroSI			
3			Date/Time: Thu Apr 26 21:35:02 2012			
4						
5	Workbook: Case (Main)					
6						
7	Material Streams					
8	Fluid Pkg: All					
9						
10						
11	Name	óleo	3	4	8	9
12	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
13	Temperature (C)	25.00 *	25.00	50.00 *	140.0 *	140.0
14	Pressure (bar)	1.013 *	1.013	1.013 *	1.013	1.013
15	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	36.14	36.14	26.61	9.527
16	Mass Flow (kg/h)	2000 *	3095	3095	861.3	2234
17	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	3.490	3.490	1.079	2.474
18	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-2.898e+006	-2.853e+006	-1.254e+006	-1.431e+006
19	Name	7	10	11	13	12
20	Vapour Fraction	0.7364	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
21	Temperature (C)	140.0 *	140.0 *	122.0	122.0	122.0 *
22	Pressure (bar)	1.013 *	1.013 *	1.013	1.013	1.013
23	Molar Flow (kgmole/h)	36.14	9.527	0.0000	2.502	7.024
24	Mass Flow (kg/h)	3095	2234	0.0000	211.8	2022
25	Liquid Volume Flow (m3/h)	3.552	2.474	0.0000	0.1723	2.301
26	Heat Flow (kcal/h)	-2.685e+006	-1.431e+006	0.0000	-3.574e+005	-1.096e+006
27	Name	14	15	16	2	MeOH
28	Vapour Fraction	0.0000	0.0080	0.0676	0.0000	0.0000
29	Temperature (C)	50.00 *	76.25	75.48	25.00	25.00 *
30	Pressure (bar)	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013	1.013 *
31	Molar Flow (kgmole/h)	55.51	32.06	30.47	33.88	7.144
32	Mass Flow (kg/h)	1000 *	2462	559.7	1095	228.9
33	Liquid Volume Flow (m3/h)	1.002	2.742	0.5617	1.369	0.2877
34	Heat Flow (kcal/h)	-3.755e+006	-2.824e+006	-2.027e+006	-1.945e+006	-4.089e+005
35	Name	1	19	17	18	20
36	Vapour Fraction	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
37	Temperature (C)	25.00	140.0 *	140.0 *	140.0	25.00 *
38	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	0.4053	0.4053	1.013 *
39	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	26.64 *	25.29	6.777	26.64
40	Mass Flow (kg/h)	2000	862.0	464.7	1997	862.0
41	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	1.080	0.4670	2.275	1.080
42	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-1.255e+006	-1.440e+006	-1.057e+006	-1.534e+006
43	Name	5	6	NaOH		
44	Vapour Fraction	1.0000	0.0000	0.0000		
45	Temperature (C)	50.00	50.00 *	25.00 *		
46	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	1.013 *		
47	Molar Flow (kgmole/h)	0.0000	36.14	0.1000		
48	Mass Flow (kg/h)	0.0000	3095	4.000 *		
49	Liquid Volume Flow (m3/h)	0.0000	3.552	2.244e-003		
50	Heat Flow (kcal/h)	0.0000	-3.052e+006	-1994		
51	Compositions					
52	Fluid Pkg: All					
53	Name	óleo	3	4	8	9
54	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0021	0.0021	0.0029	0.2315
55	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.0004	0.0004	0.0005	0.7004
56	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.9322	0.9322	0.9966	0.0520
57	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000 *	0.0625	0.0625	0.0000	0.0014
58	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0025
59	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0017
60	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
61	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0028	0.0028	0.0000	0.0105
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69	Hypotech Ltd.		Aspen HYSYS Version 2006 (20.0.0.6728)		Page 1 of 3	

1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA		Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\NZorig19			
2			Unit Set: EuroSI			
3			Date/Time: Thu Apr 26 21:35:02 2012			
4						
5						
6	Workbook: Case (Main) (continued)					
7	Compositions (continued)					
8						Fluid Pkg: All
9						
10						
11	Name	7	10	11	13	12
12	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0632	0.2315	0.0016	0.8712	0.0036
13	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.1850	0.7004	0.0002	0.0002	0.9499
14	Comp Mole Frac (Methanol)	0.7476	0.0520	0.9982	0.1184	0.0283
15	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0004	0.0014	0.0000	0.0001	0.0018
16	Comp Mole Frac (Diroleina*)	0.0007	0.0025	0.0000	0.0000	0.0033
17	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0005	0.0017	0.0000	0.0000	0.0024
18	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
19	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0028	0.0105	0.0000	0.0100	0.0107
20	Name	14	15	16	2	MeOH
21	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0000	0.0008	0.0023	0.0000 *
22	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.2081	0.0000	0.0004	0.0000 *
23	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.0001	0.0064	0.9944	1.0000 *
24	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000 *	0.0003	0.0001	0.0000	0.0000 *
25	Comp Mole Frac (Diroleina*)	0.0000 *	0.0007	0.0001	0.0000	0.0000 *
26	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0005	0.0001	0.0000	0.0000 *
27	Comp Mole Frac (H2O)	1.0000 *	0.7891	0.9913	0.0000	0.0000 *
28	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0012	0.0012	0.0030	0.0000 *
29	Name	1	19	17	18	20
30	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0029 *	0.0000	0.0000	0.0029
31	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.0005 *	0.0012	0.9799	0.0005
32	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000	0.9966 *	0.0002	0.0000	0.9966
33	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000	0.0000 *	0.0000	0.0013	0.0000
34	Comp Mole Frac (Diroleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0031	0.0000
35	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0022	0.0000
36	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000 *	0.9986	0.0078	0.0000
37	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0000 *	0.0000	0.0057	0.0000
38	Name	5	6	NaOH		
39	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000	0.0632	0.0000 *		
40	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.1850	0.0000 *		
41	Comp Mole Frac (Methanol)	1.0000	0.7476	0.0000 *		
42	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000	0.0004	0.0000 *		
43	Comp Mole Frac (Diroleina*)	0.0000	0.0007	0.0000 *		
44	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0005	0.0000 *		
45	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000 *		
46	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0028	1.0000 *		

1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA		Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\THF_1.r			
2			Unit Set: EuroSI			
3			Date/Time: Thu Apr 26 21:28:47 2012			
4						
5						
6	Workbook: Case (Main)					
7						
8						
9	Material Streams					Fluid Pkg: All
10						
11	Name	óleo	1	100	THF	2
12	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
13	Temperature (C)	25.00 *	25.00	50.00 *	25.00 *	25.00
14	Pressure (bar)	1.013 *	1.013	1.013 *	1.013 *	1.013
15	Molar Flow (kgmole/h)	2.259	2.259	32.75	7.090	30.49
16	Mass Flow (kg/h)	2000 *	2000	3665	511.2	1665
17	Liquid Volume Flow (m3/h)	2.120	2.120	4.047	0.5751	1.927
18	Heat Flow (kcal/h)	-9.531e+005	-9.531e+005	-2.556e+006	-3.655e+005	-1.653e+006
19	Name	3	7	8	9	10
20	Vapour Fraction	0.0000	0.6202	1.0000	0.0000	0.0000
21	Temperature (C)	25.00	140.0 *	140.0 *	140.0	122.0 *
22	Pressure (bar)	1.013	1.013 *	1.013	1.013	1.013 *
23	Molar Flow (kgmole/h)	32.75	26.45	16.40	10.05	10.05
24	Mass Flow (kg/h)	3665	3211	929.4	2281	2281
25	Liquid Volume Flow (m3/h)	4.047	3.599	1.071	2.528	2.528
26	Heat Flow (kcal/h)	-2.606e+006	-2.163e+006	-7.031e+005	-1.460e+006	-1.483e+006
27	Name	11	13	12	14	15
28	Vapour Fraction	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
29	Temperature (C)	122.0	122.0	122.0 *	50.00 *	69.79
30	Pressure (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013 *	0.4530
31	Molar Flow (kgmole/h)	0.0000	2.408	7.638	55.51	7.435
32	Mass Flow (kg/h)	0.0000	213.5	2068	1000 *	2050
33	Liquid Volume Flow (m3/h)	0.0000	0.1723	2.356	1.002	2.337
34	Heat Flow (kcal/h)	0.0000	-3.577e+005	-1.126e+006	-3.755e+006	-1.172e+006
35	Name	16	MeOH+NaOH	19	17	18
36	Vapour Fraction	0.0547	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000
37	Temperature (C)	77.39	25.00 *	140.0 *	140.0 *	140.0
38	Pressure (bar)	0.4530	1.013 *	1.013 *	0.4530	0.4530
39	Molar Flow (kgmole/h)	55.71	7.013	16.39 *	0.3264	7.109
40	Mass Flow (kg/h)	1018	225.0 *	928.6	17.22	2033
41	Liquid Volume Flow (m3/h)	1.021	0.2818	1.070	1.911e-002	2.318
42	Heat Flow (kcal/h)	-3.709e+006	-4.001e+005	-7.025e+005	-1.503e+004	-1.078e+006
43	Name	20	5	6	4	-THF
44	Vapour Fraction	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
45	Temperature (C)	25.00 *	50.00	50.00 *	50.00	50.00 *
46	Pressure (bar)	1.013 *	1.013	1.013	1.013	1.013 *
47	Molar Flow (kgmole/h)	16.39	0.0000	26.45	26.45	-6.300 *
48	Mass Flow (kg/h)	928.6	0.0000	3211	3211	-454.3
49	Liquid Volume Flow (m3/h)	1.070	0.0000	3.599	3.536	-0.5110
50	Heat Flow (kcal/h)	-8.877e+005	0.0000	-2.443e+006	-2.239e+006	3.177e+005
51	Compositions					Fluid Pkg: All
52						
53	Name	óleo	1	100	THF	2
54	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0000 *	0.0000	0.0015	0.0000 *	0.0017
55	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000 *	0.0000	0.0002	0.0000 *	0.0003
56	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0000 *	0.0000	0.4082	0.0000 *	0.4384
57	Comp Mole Frac (Trioleina*)	1.0000 *	1.0000	0.0690	0.0000 *	0.0000
58	Comp Mole Frac (Diroleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000 *	0.0000
59	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000 *	0.0000
60	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000 *	0.0000	0.0000	0.0000 *	0.0000
61	Comp Mole Frac (TetraHyFuran)	0.0000 *	0.0000	0.5200	1.0000 *	0.5585
62	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000 *	0.0000	0.0011	0.0000 *	0.0011
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69	Hyprotech Ltd.		Aspen HYSYS Version 2006 (20.0.0.6728)			Page 1 of 3

1	 LEGENDS Calgary, Alberta CANADA					Case Name: C:\Program Files (x86)\AspenTech\Aspen HYSYS 2006\Cases\THF_1r				
2						Unit Set: EuroSI				
3						Date/Time: Thu Apr 26 21:28:47 2012				
4										
5										
6	Workbook: Case (Main) (continued)									
7	Compositions (continued)									
8	Fluid Pkg: All									
9										
10										
11	Name	3	7	8	9	10				
12	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0015	0.0873	0.0031	0.2248	0.2248				
13	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0002	0.2565	0.0005	0.6744	0.6744				
14	Comp Mole Frac (Methanol)	0.4082	0.2492	0.3899	0.0196	0.0196				
15	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0690	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
16	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
17	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
18	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000				
19	Comp Mole Frac (TetraHyFuran)	0.5200	0.4057	0.6066	0.0777	0.0777				
20	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0011	0.0013	0.0000	0.0035	0.0035				
21	Name	11	13	12	14	15				
22	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0016	0.9265	0.0036	0.0000 *	0.0000				
23	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0002	0.0001	0.8871	0.0000 *	0.9113				
24	Comp Mole Frac (Methanol)	0.3803	0.0479	0.0106	0.0000 *	0.0000				
25	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 *	0.0000				
26	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 *	0.0000				
27	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 *	0.0000				
28	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000 *	0.0167				
29	Comp Mole Frac (TetraHyFuran)	0.6178	0.0222	0.0952	0.0000 *	0.0720				
30	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0033	0.0035	0.0000 *	0.0000				
31	Name	16	MeOH+NaOH	19	17	18				
32	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0005	0.0000 *	0.0031 *	0.0000	0.0000				
33	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0000	0.0000 *	0.0005 *	0.0011	0.9531				
34	Comp Mole Frac (Methanol)	0.0015	0.9950 *	0.3899 *	0.0001	0.0000				
35	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000 *	0.0000	0.0000				
36	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000 *	0.0000	0.0000				
37	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000 *	0.0000 *	0.0000	0.0000				
38	Comp Mole Frac (H2O)	0.9941	0.0000 *	0.0000 *	0.3622	0.0009				
39	Comp Mole Frac (TetraHyFuran)	0.0035	0.0000 *	0.6066 *	0.6366	0.0460				
40	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0005	0.0050 *	0.0000 *	0.0000	0.0000				
41	Name	20	5	6	4	-THF				
42	Comp Mole Frac (Glycerol)	0.0031	0.0000	0.0873	0.0019	0.0000 *				
43	Comp Mole Frac (M-Oleate)	0.0005	0.0000	0.2565	0.0003	0.0000 *				
44	Comp Mole Frac (Methanol)	0.3899	0.4831	0.2492	0.5054	0.0000 *				
45	Comp Mole Frac (Trioleina*)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0854	0.0000 *				
46	Comp Mole Frac (Dioleina*)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 *				
47	Comp Mole Frac (MonoOleina*)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 *				
48	Comp Mole Frac (H2O)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 *				
49	Comp Mole Frac (TetraHyFuran)	0.6066	0.5169	0.4057	0.4057	1.0000 *				
50	Comp Mole Frac (NaOH)	0.0000	0.0000	0.0013	0.0013	0.0000 *				