

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

MARCUS VINICIUS OLIVEIRA GOMES

**Estudo da influência da matéria-prima na produção de combustível renovável de aviação**

São Paulo

2023

MARCUS VINICIUS OLIVEIRA GOMES

**Estudo da influência da matéria-prima na produção de combustível renovável de aviação**

**Versão Corrigida**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Moisés Teles dos Santos

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 06 de dezembro de 2023

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

### **Catálogo-na-publicação**

Gomes, Marcus Vinicius Oliveira

Estudo da influência da matéria-prima na produção de combustível renovável de aviação / M. V. O. Gomes -- versão corr. -- São Paulo, 2023.  
81 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Biocombustíveis 2.Óleos vegetais 3.Hidrotratamento I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dissertação de autoria de Marcus Vinicius Oliveira Gomes sob o título “**Estudo da influência da matéria-prima na produção de combustível renovável de aviação**”, apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, aprovada em \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ pela comissão julgadora constituída pelos doutores:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição: \_\_\_\_\_  
Presidente

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição: \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus amigos e familiares, por todo o suporte e companheirismo ao longo desta jornada.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação da USP por terem contribuído com o meu crescimento acadêmico e profissional através conselhos e conhecimentos compartilhados.

Às três pessoas em especial sem as quais eu certamente não teria conseguido trilhar nem metade do caminho desta jornada: minha mãe, Cleonice Oliveira da Cruz, minha amiga e terapeuta, Adriana Leckar Granja, e meu orientador, Dr. Moisés Teles dos Santos. Muito obrigado por não terem desistido de mim quando eu já tinha desistido. Muito obrigado por estarem ao meu lado mesmo nos piores momentos. Muito obrigado por terem sido meus pilares para a conclusão deste projeto. Foi um processo difícil, porém hoje eu sou uma pessoa melhor graças a vocês.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.”

## RESUMO

GOMES, M. V. O. **Estudo da influência da matéria-prima na produção de combustível renovável de aviação**. 2023. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Com as mudanças climáticas e maior frequência de eventos relacionados a elas, a busca por combustíveis alternativos tem ganhado cada vez mais espaço no setor de aviação civil. Este setor é responsável por cerca de 12% de todas as emissões de gases do efeito estufa do setor de transporte e traçou metas importantes para diminuí-las como chegar ao patamar de zero emissões líquidas em todas as operações no setor até 2050. Nesse cenário, diversas formas de produzir combustíveis compatíveis com a tecnologia atual dos motores das aeronaves (chamados combustíveis *drop-in*) vêm sendo estudadas, regulamentadas ou comercializadas tais como os biocombustíveis de aviação produzidos a partir de hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA), Fischer-Tropsch (FT), processos fermentativos para transformação de açúcares em hidrocarbonetos (DSHC) e a tecnologia Alcohol-to-jet (ATJ). Estas tecnologias citadas como exemplo já estão regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Desta forma, este estudo se propõe a avaliar a influência da matéria-prima utilizada no processo HEFA para produção de querosene de aviação renovável do ponto de vista de impactos ambientais, quanto em sua qualidade. Além disso, foi necessário entender como variáveis de processo podem influenciar na produção dos biocombustíveis. Desta forma, buscou-se avaliar a influência da temperatura no hidrotreamento de óleo de cozinha usado. Esta etapa foi realizada com o auxílio de ferramentas computacionais como o Matlab® e o Microsoft Excel® 2016. A partir de dados da literatura foram obtidos os seguintes fatores pré-exponenciais e a energias de ativação, respectivamente, para as reações de primeira ordem propostos para o hidrotreamento do óleo de cozinha usado:  $6.59E+10$  1/h e  $1.26E+05$  J/mol para a transformação dos triglicerídeos em ácidos graxos livres,  $2.37E+06$  1/h e  $8.77E+04$  J/mol para a transformação dos ácidos graxos livres em hidrocarbonetos através da rota de hidroxigenação,  $1.08E+07$  1/h e  $9.00E+04$  J/mol para a transformação dos ácidos graxos livres em hidrocarbonetos através das rotas de descarboxilação e descarboxilação. Através dos resultados desta etapa concluiu-se que é possível modular a rota de reação e, conseqüentemente, o produto obtido através de alterações na temperatura

de operação do reator. Nas simulações realizadas neste trabalho foram obtidos combustíveis de aviação alternativo e diesel dentro das especificações propostas pela ANP, utilizando matérias-primas como óleo de palma e de rícino. Observou-se que os indicadores de consumo de utilidades médios do processo foram de 0,41 kW/ kg de óleo vegetal processado para aquecimento e de 0,59 kW/ kg de óleo vegetal processado para resfriamento, resultados corroborados por outros estudos da literatura. A partir do óleo de palma, matéria-prima com maior rendimento em QAV alternativo, obteve-se um rendimento de 71% de diesel verde e 5% de QAV alternativo, enquanto a partir do óleo de rícino obteve-se um rendimento de 69% de diesel verde e 1% de QAV alternativo.

Palavras-chave: Biocombustíveis, Óleos vegetais como combustíveis, Hidrotratamento.

## ABSTRACT

GOMES, M. V. O. **Study of the influence of raw materials on the production of renewable jet fuel**. 2023. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

In the context of climate changes and the higher frequency of natural disasters related to them, the search for greener fuels had become the focus in the civil aviation area. This sector is responsible for almost 12% of all the greenhouse gas emissions from all transport sources and had set goals that aim to reduce to zero all net emissions related to the sector operations until 2050. In this scenario, different routes to produce drop-in fuels had been studied, regulated and commercialized such as Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA), Fischer-Tropsch biofuels (FT), Direct Sugars to Hydrocarbons fuels (DSHC) and Alcohol-to-jet (ATJ). These technologies mentioned already are regulated by Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, the Brazilian regulatory agency for fuels. Therefore, this study proposes an evaluation of the influence of hydrogen source and the influence of the raw material applied to the HEFA pathway to produce green biojet fuel on the life cycle assessment of this biofuel and on its quality. Furthermore, it was necessary to understand how process variables could influence the biofuel production. For that reason, it was sought to evaluate the influence of temperature on the hydrotreatment of waste cooking oil and this step was carried out with computational tools such as Matlab<sup>®</sup> and Microsoft Excel<sup>®</sup> 2016. From literature data, the following pre-exponential factors and activation energies were calculated, respectively, for the proposed first-order hydrotreatment reactions of the waste cooking oil:  $6.59E+10$  1/h and  $1.26E+05$  J/mol for the transformation of triglycerides into free fatty acids,  $2.37E+06$  1/h and  $8.77E+04$  J/mol for the transformation of free fatty acids into hydrocarbons through the hydrodeoxygenation route,  $1.08E+07$  1/h and  $9.00E+04$  J/mol for the transformation of free fatty acids into hydrocarbons through the decarbonylation and decarboxylation routes. Through the results of this stage, it was concluded that it is possible to modulate the reaction route and, consequently, the product obtained through changes in the reactor's operating temperature. A preliminary evaluation has been made of the hydrotreatment of wasted cooking oil, where it was possible to observe the effect of the reaction temperature on the triglyceride's conversion to hydrocarbons. This study is based on the



hydrotreatment of palm and castor oil, that were produced within the ANP specifications. It was observed that the average utility consumption indicators for the process were 0.41 kW/kg of processed vegetable oil for heating and 0.59 kW/kg of processed vegetable oil for cooling, results corroborated by other studies in the literature. The yield of green diesel and biojet fuel from palm oil, the raw material with the higher yield in renewable jet fuel, simulated by this process was, respectively, 71% and 5%, whereas for the castor oil hydrotreatment the yields were 69% of green diesel and 1% of biojet fuel.

**Keywords:** Biofuels, Vegetable oils as fuels, Hydrotreatment.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Emissões de gases do efeito estufa no Brasil, em milhão de toneladas de CO <sub>2</sub> equivalente (MtCO <sub>2e</sub> ) _____	15
Figura 2: Etapas do processo de hidrotreatamento de triglicerídeos _____	23
Figura 3: Representação esquemática do processo Ecofining utilizado para produção de biocombustíveis _____	26
Figura 4: Evolução da produção mundial de óleos vegetais entre 1965 e 2020, em tonelada por ano _____	32
Figura 5: Rendimento de óleo, em tonelada por hectare plantado _____	32
Figura 6: Emissões de gases do efeito estufa dos principais óleos vegetais comestíveis, em kg de CO <sub>2</sub> equivalente por kg de óleo _____	33
Figura 7: Produção brasileira de biodiesel por tipo de matéria-prima _____	33
Figura 8: Fluxograma de processo para obtenção do diesel verde através do óleo de palma ____	36
Figura 9: Fluxograma de hidrotreatamento de óleo de rícino e seus ésteres metílicos _____	37
Figura 10: Fluxograma de processo proposto por Silva e de Andrade (2021) _____	39
Figura 11: Fluxograma de processo proposto por Fernández-Villamil e Paniagua (2018) ____	41
Figura 12: Fluxograma de processo adaptado por Chu <i>et al.</i> (2017) sobre o processo patenteado pela UOP _____	43
Figura 13: Vias de reações simplificadas dos triglicerídeos e suas respectivas constantes de reação a 375 °C _____	46
Figura 14: Fluxograma de processo proposto para o hidrotreatamento de óleos vegetais _____	48
Figura 15: Simulação realizada no Matlab® neste trabalho _____	52
Figura 16: Influência da temperatura na hidrogenação do óleo de cozinha usado _____	54
Figura 17: Seletividade (C18/C17) em função da temperatura _____	55
Figura 18: Produção de combustíveis para cada matéria-prima, em quilogramas por hora _____	58
Figura 19: Consumo de energia para aquecimento para cada matéria-prima, em quilowatt ____	59
Figura 20: Consumo de energia para resfriamento para cada matéria-prima, em quilowatt ____	60
Figura 21: Análise de sensibilidade para o consumo de hidrogênio _____	62

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo entre o Diesel de petróleo, biodiesel de 1ª geração e biodiesel de 2ª geração.	17
Tabela 2: Consumo de hidrogênio no hidrotreatamento do triglicerídeo palmítico	25
Tabela 3: Especificação de combustíveis renováveis de segunda geração requeridas pela ANP	25
Tabela 4: Classificação do H <sub>2</sub> de acordo com a sua origem	29
Tabela 5: Composição molar (%) dos óleos avaliados neste trabalho	50
Tabela 6: Parâmetros cinéticos para as reações de hidrodeoxigenação e descarboxilação	53
Tabela 7: Propriedades físico-químicas dos triglicerídeos presentes no óleo de rícino	56
Tabela 8: Análise das rotas de remoção de oxigênio	60
Tabela 9: Pontos usados na análise de sensibilidade	61
Tabela 10: Propriedades físico-químicas do QAV produzido (25°C e 1 atm)	63
Tabela 11: Propriedades físico-químicas do Diesel verde produzido (25°C e 1 atm)	64
Tabela A.1: Lista de reações do processo de hidrotreatamento do óleo de rícino	74
Tabela A.2: Lista de reações do processo de hidrotreatamento do óleo de palma	74
Tabela A.3: Lista de reações secundárias do processo de hidrotreatamento	75
Tabela A. 4: Condições de operação	75
Tabela A. 5: Condições de operação para óleo de rícino	76
Tabela A. 6: Composição das principais correntes do processo de hidrotreatamento do óleo de rícino, em fração molar (%)	77
Tabela A. 7: Condições de operação para óleo de palma	78
Tabela A. 8: Composição das principais correntes do processo de hidrotreatamento do óleo de palma, em fração molar (%)	79
Tabela A. 9: Condições de operação para mistura entre óleo de palma e de rícino	80
Tabela A. 10: Composição das principais correntes do processo de hidrotreatamento de mistura de óleos, em fração molar (%)	81

## LISTA DE ABREVIACÕES

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- APR – do inglês, *Aqueous Phase Reforming of sugars* ou reforma de açúcares em fase aquosa
- ASTM – do inglês, *American Society for Testing Materials*
- ATJ – do inglês, *Alcohol-to-Jet*
- CAIT – do inglês, *Climate Analysis Indicators Tool*
- CCS – do inglês, *Carbon Capture and Storage* ou Captura e armazenamento de carbono
- CoMoS – Cobalto-Molibdênio-Enxofre
- DCO – Decarbonilação
- DCO<sub>x</sub> – Descarboxilação
- DSHC – do inglês, *Fermentation of sugars or Direct Sugars to Hydrocarbons* ou fermentação de açúcares diretamente para hidrocarbonetos
- FT – Fischer-Tropsch
- GLP – Gás Liquefeito do Petróleo
- HDC – Hidrodescarbonilação
- HDO – Hidrodeoxigenação
- HEFA – do inglês, *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids* ou ésteres e ácidos graxos hidroprocessados
- HVO – hidrogenação de óleos vegetais
- HTL – do inglês, *Hydrothermal liquefaction* ou liquefação hidrotérmica
- IATA – International Air Transport Association
- IEA – International Energy Agency
- LHSV – do inglês, *Liquid Hourly Space Velocity*, que é a relação entre a vazão volumétrica, em horas
- NiMo – Níquel-Molibdênio
- QAV – Querosene de aviação
- SIP – do inglês, *Synthesized Iso Paraffinic* ou querosene isoparafínico sintético
- SPK – do inglês, *Synthesized Paraffinic Kerosine* ou querosenes parafínicos sintéticos
- TAG – Triacilgliceróis ou Triglicerídeos

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	ESTADO ATUAL DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS .....	19
3.1.1	Hidrotratamento de ésteres e ácidos graxos .....	22
3.1.2	Aplicações industriais existentes.....	26
3.2	FONTES DE HIDROGÊNIO .....	28
3.3	ÓLEOS VEGETAIS .....	30
3.4	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL RENOVÁVEL DE AVIAÇÃO.....	34
4	METODOLOGIA.....	45
4.1	ESTUDO CINÉTICO PRELIMINAR .....	45
4.2	SIMULAÇÃO ESTACIONÁRIA.....	48
4.2.1	Caracterização das correntes .....	49
4.2.2	Modelo termodinâmico .....	50
4.2.3	Modificações em relação à literatura.....	51
5	RESULTADOS .....	52
5.1	ESTUDO CINÉTICO PRELIMINAR .....	52
5.2	SIMULAÇÃO ESTACIONÁRIA.....	55
6	CONCLUSÕES .....	65
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	66
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67
9	APÊNDICE .....	74

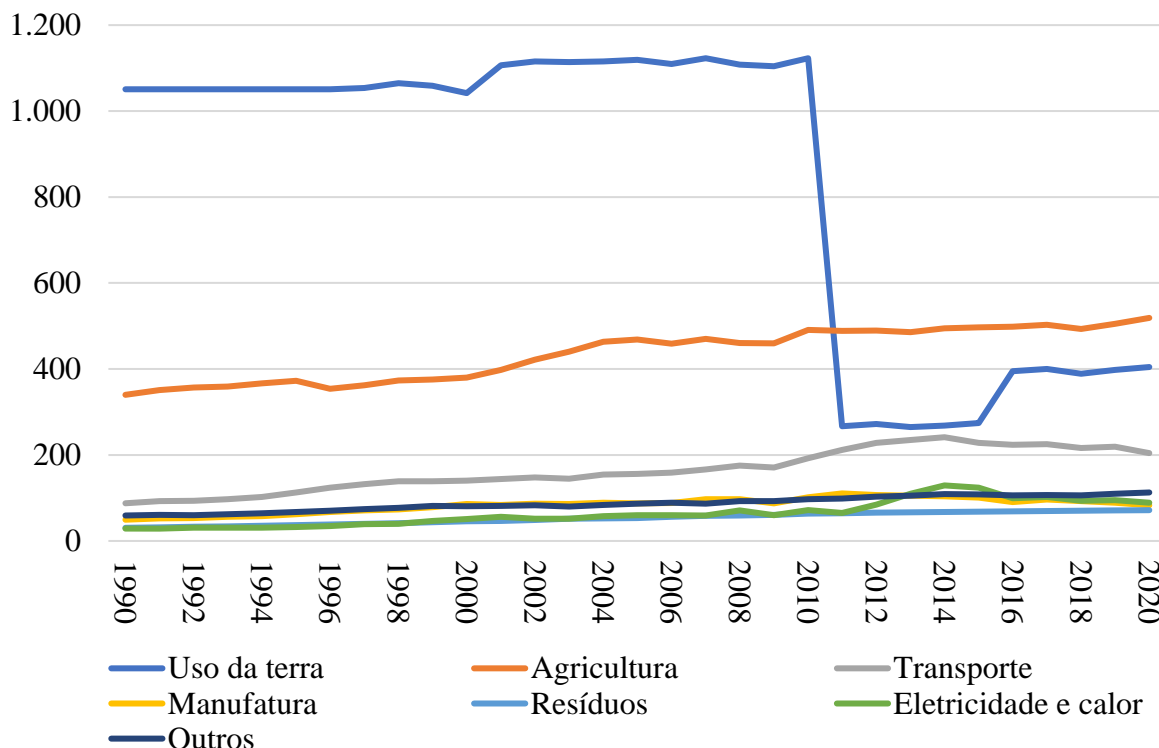
## 1 INTRODUÇÃO

Discussões sobre emissões de gases causadores do efeito estufa vêm se tornando cada vez mais relevantes na sociedade devido aos diversos impactos econômicos, sociais e ambientais que as mudanças climáticas podem causar. Além disso, existe uma preocupação estratégica em relação à segurança no fornecimento de energia, já que há uma expectativa de diminuição das reservas globais de combustíveis fósseis aliada a um aumento na demanda nas próximas décadas.<sup>1</sup> Nesse sentido, políticas governamentais, principalmente na Europa, estão buscando direcionar esforços para a redução das emissões desses poluentes, aumentando o percentual de combustíveis renováveis em suas matrizes energéticas.<sup>2,3</sup>

Diante deste cenário, combustíveis líquidos e gasosos provenientes de matérias-primas renováveis vêm chamando a atenção, principalmente para uso no setor de transporte, segundo maior responsável por emissões de gases do efeito estufa mundialmente.<sup>4</sup> Na Figura 1 tem-se representados dados históricos da *Climate Analysis Indicators Tool* (CAIT) a nível nacional.<sup>5</sup> No ano de 2019 foram emitidas no Brasil quase 1,5 bilhão de toneladas de gases do efeito estufa medidas em CO<sub>2</sub> equivalente, sendo que o setor de transportes é o terceiro maior emissor de gases do efeito estufa, sendo responsável por aproximadamente 13% de todas as emissões, sendo que o setor de aviação foi responsável por emitir aproximadamente 18 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente. Como consequência disso, é necessário implementar estratégias para reduzir as emissões de poluentes do setor.

A *International Air Transport Association* (IATA) aprovou em sua 77ª Assembleia Geral anual uma resolução de forma a reduzir as emissões do setor de aviação civil, estipulando o objetivo de zero emissões líquidas de carbono até o ano de 2050. A associação cita que estratégias tais quais a implementação de combustíveis de aviação sustentáveis, desenvolvimento de tecnologias para as aeronaves, infraestrutura e operações mais eficientes podem reduzir as emissões em cerca de 89%, sendo necessário abater o restante das emissões através de processos de captura e armazenamento de carbono e compensações.<sup>6</sup> Esta resolução cita também o papel fundamental dos governos principalmente no que diz respeito aos incentivos para os combustíveis alternativos se tornarem cada vez mais competitivos no mercado.<sup>6</sup>

Figura 1: Emissões de gases do efeito estufa no Brasil, em milhão de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente (MtCO<sub>2</sub>e)



As categorias de emissões de GHG acima envolvem uma série de subsetores dentre os quais podem ser destacados: uso da terra, a qual engloba a conversão de florestas em pastos e terras cultiváveis, exposição e queima de solos ricos em matéria orgânica e incêndios florestais; agricultura, a qual engloba o manejo do gado, cultivo do arroz, processos relacionados ao cultivo (resíduos produzidos, produção de fertilizantes, esterco aplicado no solo ou produzido em pastos) e queima de resíduos; transporte, a qual engloba aviação, transporte marítimo, ferroviário e rodoviário; manufatura, a qual engloba a produção de diversas commodities como ferro e aço, químicos e petroquímicos, madeira, papel e celulose, tecidos; resíduos, a qual engloba a deposição e tratamento de resíduos sólidos, tratamento de água; eletricidade e calor, a qual engloba usinas de geração de eletricidade e calor e produtores locais destes insumos; outros, a qual engloba a construção civil, processos industriais, outras queimas de combustíveis e emissões fugitivas.

Fonte: Ritchie, Roser e Rosado (2020)

A aplicação de combustíveis renováveis pode apresentar impactos muito significativos na redução de emissões dos gases do efeito estufa no setor de transportes. A empresa Neste, por exemplo, possui plantas produzindo tanto combustível de aviação, quanto biodiesel de segunda geração a partir de reações de hidrotreatamento de matérias-primas como óleo de palma e colza.<sup>1</sup> Segundo a própria empresa, a redução de emissões de poluentes pode variar entre 60-85% em relação ao diesel de petróleo.<sup>7</sup> Além disso, a produção de biodiesel pode causar diversos efeitos socioeconômicos como: estímulo à economia rural, independência energética em relação ao petróleo e aumento na produção e consumo regional.<sup>8,9</sup> Por outro lado, o direcionamento de óleos

vegetais comestíveis para suprir a demanda da indústria energética é bastante criticado, principalmente devido ao cenário de possível escassez de alimentos e fome.<sup>10</sup>

O querosene de aviação (QAV) alternativo é composto basicamente por hidrocarbonetos na faixa de 8 a 16 carbonos, porém é proveniente de fontes renováveis, e por consequência disto, apresenta teores menores ou não apresenta compostos aromáticos, dependendo da matéria-prima.<sup>11</sup> Essa diferença entre o QAV alternativo e o QAV de fontes fósseis não altera as propriedades físico-químicas essenciais para um combustível de aviação tal qual o ponto de congelamento ou conteúdo energético. Entretanto, os componentes aromáticos são responsáveis por expandir elastômeros presentes nos circuitos de distribuição e a sua ausência pode causar falhas por vazamento de combustível e, por isso, a comercialização do QAV alternativo está condicionada a misturas com aquele proveniente de fontes fósseis.<sup>12</sup>

Dentre as tecnologias disponíveis para produção de biocombustíveis para aviação aquela com maior grau de maturidade é o hidrotreatamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA).<sup>13</sup> Esse processo consiste em uma reação de hidrogenação catalítica de triglicerídeos e ácidos graxos presentes na matéria-prima (óleos vegetais). O produto gerado por essa tecnologia é um combustível com características bastante similares às aquelas apresentadas pelos combustíveis derivados do petróleo (conforme apresentado na Tabela 1), o que torna possível seu uso direto nos motores já existentes.<sup>1,13</sup> Em comparação com o biodiesel produzido a partir da reação de transesterificação de ácidos graxos (conhecido como biodiesel de primeira geração), o obtido através do hidrotreatamento (de segunda geração ou diesel verde) apresenta diversas vantagens, já que são gerados compostos livres de oxigênio, proporcionando um aumento em sua estabilidade oxidativa e reduzindo perdas por degradação.<sup>14</sup> Outra propriedade a ser destacada é o seu maior número de cetano, o que favorece o processo de ignição nos motores, reduz os ruídos e a fadiga dos motores.<sup>15</sup> Vale destacar também que o biocombustível de aviação produzido através do método HEFA apresenta características muito importantes para esta aplicação, como o baixo ponto de névoa e boas propriedades de escoamento a frio, características essenciais para garantir o funcionamento seguro das aeronaves devido às baixas temperaturas observadas durante os voos.

Estudos técnico-econômicos apontam que existe a necessidade de produção em larga escala para tornar plantas de hidrotreatamento economicamente viáveis. Glisic e Orlović (2014)<sup>13</sup>, por exemplo, indicam que seria necessário processar 200.000 toneladas de matéria-prima por ano



em uma planta de hidrotratamento agregada a uma refinaria de petróleo para que o processo tenha um valor presente líquido vantajoso. Com isso, estudos sobre a cinética de hidrogenação de triglicerídeos de diversas origens se tornam necessários para permitir o uso de diversas matérias-primas em uma planta de hidrotratamento ao longo de todo um ano de operação.

Portanto, o tema desta dissertação parte da necessidade de se avaliar o potencial de processamento de diferentes óleos vegetais, tais quais o óleo de palma bruto e o óleo de rícino (popularmente conhecidos no Brasil como óleo de dendê e óleo de mamona, respectivamente), para a produção de QAV alternativo, pois os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais e gorduras animais têm composições e propriedades bastante similares entre si. Além disso, estes óleos são atrativos para serem utilizados como matéria-prima já que o óleo de palma é aquele com maior rendimento por área plantada e seu cultivo tem potencial de crescimento no Brasil, enquanto o óleo de rícino, por não ser um óleo comestível, não impactaria a cadeia de produção de alimentos e não experimentaria as flutuações de valor de mercado como acontece com óleos vegetais comestíveis. Desta forma, a simulação dos processos de produção de combustível de aviação pela rota de hidrotratamento pode auxiliar a avaliar qual o impacto que a mudança na matéria-prima (ou mistura delas) apresenta no processo, tal como consumo de energia, e auxiliar no desenvolvimento de sistemas de controle para que o produto final mantenha as especificações exigidas pelos órgãos reguladores.

Tabela 1: Comparativo entre o Diesel de petróleo, biodiesel de 1ª geração e biodiesel de 2ª geração.

Propriedades	Diesel	1ª geração	2ª geração
Nº Cetano	40 – 55	50 – 65	75 – 90
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	43	38	44
Ponto de névoa (°C)	-5	20	-10
Ponto de flash (°C)	>55	>101	>61
Estabilidade oxidativa	Base	Fraca	Excelente
Propriedades de escoamento a frio	Base	Fraca	Excelente
Lubricidade	Base	Excelente	Base
Enxofre (ppm)	< 10	< 5	< 10
Preço médio (Dólares/galão)	4,52	4,86 (B100)	6,33

B100: Biodiesel utilizado como combustível sem mistura com diesel de petróleo. Fonte: Adaptado de Amin (2019), Fernández-Villamil e Paniagua (2018), Vásquez, Silva e Castillo (2017) e US Department of energy (2023).

## 2 OBJETIVOS

**Objetivo geral:** Avaliar a influência de diferentes matérias-primas (óleos vegetais) no consumo de utilidades do processo de produção de QAV alternativo e na qualidade do produto resultante.

### **Objetivos específicos:**

- 1) Desenvolver um modelo de simulação do processo de hidroximetilação de óleos vegetais;
- 2) Avaliar comparativamente como os óleos de rícino, palma e a mistura entre os dois estes óleos vegetais afetam as demandas de energia dos processos de produção de combustível renovável de aviação;
- 3) Avaliar como os óleos vegetais citados no item anterior afetam a qualidade do combustível produzido.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao longo das últimas décadas houve um crescimento significativo no consumo de combustíveis fósseis no setor de aviação. Esse fenômeno se deve, principalmente, ao aumento do número de passageiros. Segundo um estudo realizado pela *International Air Transport Association* (IATA), em 2014, em torno de 3,3 bilhões de consumidores realizaram viagens de avião e a expectativa é que esse total dobre até 2034.<sup>18</sup> Posto isto, o Brasil, que ocupava a décima posição no ranking de maiores mercados da aviação civil, se tornaria o sétimo maior mercado.<sup>18</sup>

Diante deste cenário, torna-se extremamente necessário que se busquem combustíveis alternativos para esse setor de transporte a fim de reduzir as emissões de gases do efeito estufa. Com isso, o estudo de meios de produção de combustíveis a partir de matérias-primas renováveis como resíduos agroindustriais e de matérias-primas vegetais não comestíveis vem se destacando. Atualmente, existem algumas rotas de produção dos chamados biocombustíveis de aviação que serão detalhadas nos subitens a seguir.

#### 3.1 ESTADO ATUAL DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS

De forma geral, os bicompostíveis são produzidos nas chamadas biorrefinarias. Fazendo um paralelo com a indústria do petróleo, há uma entrada de matéria-prima bruta, que passa por processos de pré-tratamento, *upgrading* e purificação para gerar diversos produtos com maior valor agregado.<sup>15</sup>

As alternativas ao combustível de aviação derivado de petróleo podem ser produzidas através de três rotas principais: termoquímica, oleoquímica e bioquímica.<sup>14</sup> Em cada uma dessas rotas, algumas tecnologias são conhecidas por suas similaridades com aquelas já aplicadas na indústria do petróleo como conversão de materiais lignocelulósicos em combustíveis líquidos através de Fischer-Tropsch (FT), pirólise e reações de hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA). Outras rotas consistem em transformar açúcares em hidrocarbonetos através de processos como reforma de açúcares em fase aquosa (APR), processos fermentativos para transformação de açúcares em hidrocarbonetos (DSHC) e a tecnologia *Alcohol-to-jet* (ATJ).<sup>14</sup> É interessante notar que algumas dessas técnicas, como HEFA, FT, DSHC e ATJ estão em um estágio mais avançado de maturidade, sendo regulamentadas por agências governamentais como

a *American Society for Testing Materials* (ASTM) e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Conforme foi apresentado na Tabela 1, os biocombustíveis de segunda geração apresentam características físico-químicas iguais ou até superiores àquelas observadas em seus correspondentes derivados do petróleo o que, conseqüentemente, indica que estes combustíveis alternativos apresentam um maior potencial para mistura e substituição dos correspondentes fósseis quando comparados aos biocombustíveis de primeira geração.

No Brasil, a produção e comercialização de biocombustíveis de aviação sintetizados a partir das técnicas HEFA, FT, DSHC e ATJ ainda estão em processo de regulamentação. A ANP, através das resoluções 778 e 779, de 2019, regulamentou cinco tipos de combustíveis para uso misturados com o querosene de aviação.<sup>19,20</sup> Na categoria dos querosenes parafínicos sintéticos (SPK - *Synthesized Paraffinic Kerosine*), os quais podem ser usados em misturas de até 50% em volume com o querosene fóssil de aviação, estão o SPK hidroprocessado por Fischer-Tropsch (FT), o SPK de ésteres e ácidos graxos hidroprocessados (HEFA - *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*), o SPK com aromáticos (SPK/A) e o SPK sintetizado por álcool (SPK-ATJ). Há também o querosene isoparafínico sintético (SIP - *Synthesized Iso Paraffinic*), o qual pode ser usado em misturas de até 10% em volume com o querosene fóssil de aviação.<sup>19,20</sup> Vale destacar que estas tecnologias produzem tanto o QAV, quanto o diesel verde, cujas especificações foram aprovadas recentemente pela ANP, através da resolução 842, de 2021.<sup>21</sup> Estes combustíveis apresentam diferenças no tamanho de sua cadeia carbônica, sendo que o diesel verde apresenta um número maior de átomos de carbono que do QAV alternativo. Desta forma, o estudo de biorrefinarias neste setor se tornará extremamente importante para a avaliação de viabilidade ambiental, técnica e econômica destes projetos, ainda que estas avaliações não estejam incluídas no escopo deste trabalho.

Em uma biorrefinaria de biocombustíveis são gerados diversos produtos de interesse, os quais podem ser produzidos em maior ou menor quantidade de acordo com fatores como demanda e valor de mercado. A fração de cada um desses componentes pode ser modulada de acordo com condições operacionais ou com o catalisador utilizado. Seguindo as definições da ANP, podem-se considerar como produtos renováveis os seguintes combustíveis:

- a) biometano, que é obtido principalmente do processamento do biogás gerado por processos microbiológicos de digestão anaeróbica de material orgânico.<sup>22</sup> No

entanto, gás metano também pode ser produzido em instalações de HEFA através da hidrogenação de monóxido e do dióxido de carbono;

- b) diesel verde, que é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos com propriedades similares ao diesel produzido a partir de fontes fósseis.<sup>23</sup> Este difere do biodiesel, cuja composição é, majoritariamente, de ésteres de ácidos graxos e é produzido a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos vegetais ou gorduras animais com um álcool como o metanol ou o etanol;<sup>24</sup>
- c) biocombustível de aviação (QAV alternativo), que é o conjunto de hidrocarbonetos contendo onze a doze carbonos. Esse combustível pode ser obtido de fontes como biomassa, gases residuais e resíduos sólidos.<sup>25</sup>

Existem outros combustíveis que também podem ser obtidos numa refinaria como o biopropano e combustíveis na faixa da gasolina (entre 5 a 8 carbonos). Os processos regulamentados pela ANP para produção de biocombustível de aviação serão detalhados nos parágrafos a seguir.

O processo de Fischer-Tropsch é bastante conhecido e consolidado na indústria petroquímica, já que foi desenvolvido para produzir combustíveis líquidos a partir de carvão na década de 1920.<sup>1</sup> Com o passar dos anos, o processo foi atualizado para transformar a biomassa e o gás natural em hidrocarbonetos líquidos. De forma geral, ele consiste em transformar a matéria-prima em gás de síntese (mistura formada principalmente por monóxido de carbono e hidrogênio gasoso) através de uma oxidação parcial, seguido por um processo de polimerização para converter o gás de síntese nestes produtos de interesse. A última etapa consiste em hidrogenar o combustível líquido a fim de melhorar as propriedades de escoamento a frio do produto final.<sup>14</sup>

A premissa do processo Alcohol-to-Jet consiste em transformar álcoois de cadeias curtas como metanol, etanol ou butanol em álcoois de cadeia longa através de reações de oligomerização. Para isso, é necessário obter o monômero (daqui se destaca o etanol) transformando açúcares fermentáveis em álcool, seja por meios bioquímicos ou termoquímicos. A origem desses açúcares pode ser cana de açúcar, beterraba, milho ou materiais lignocelulósicos. A partir então dos álcoois de interesse, este deverá passar por etapas de desidratação, oligomerização e hidrotreamento.<sup>26</sup>

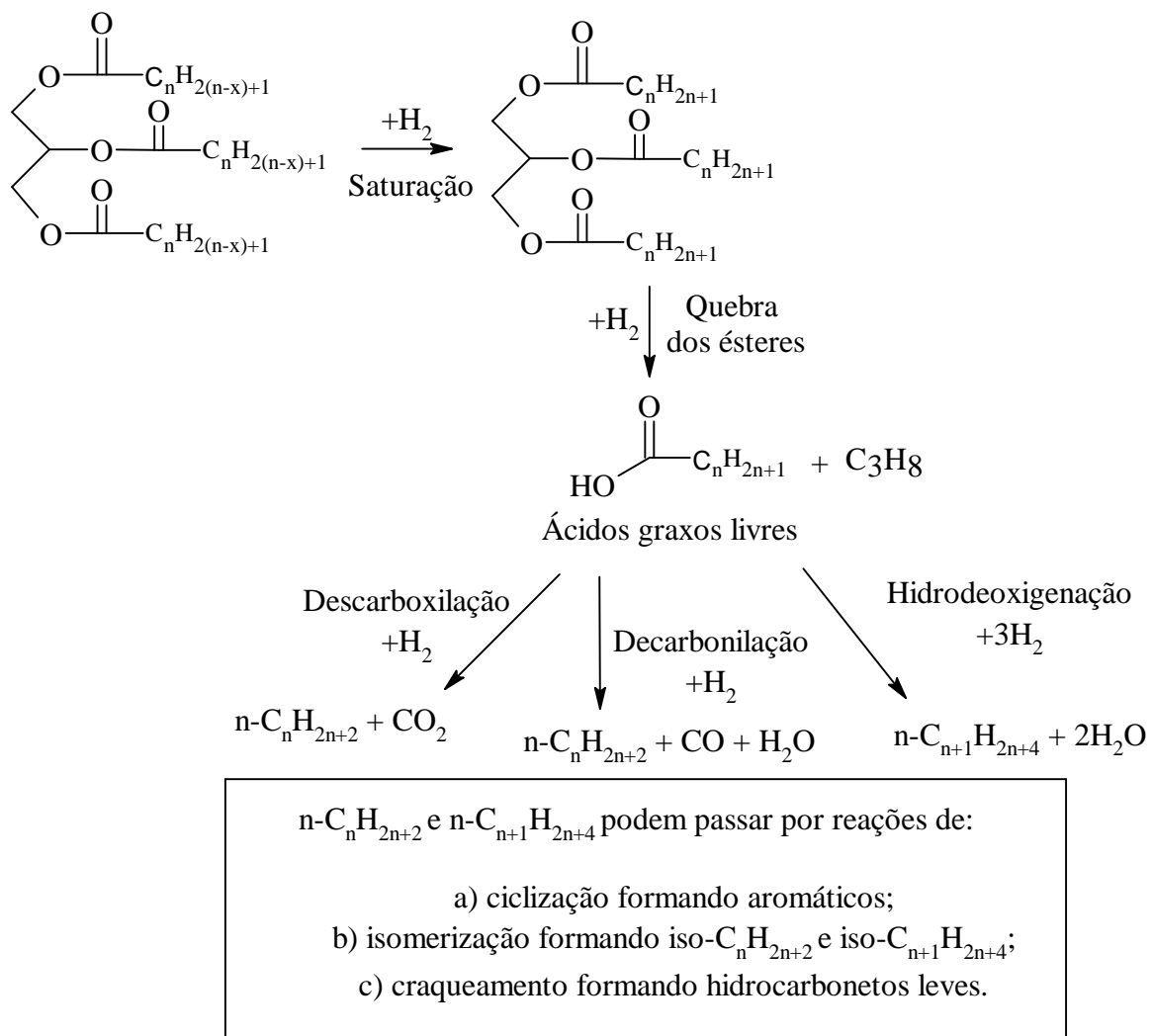
O processo DSHC consiste em transformar açúcares diretamente em combustíveis através de rotas catalíticas ou bioquímicas. As mesmas fontes de açúcares observadas no processo ATJ

podem ser aplicadas para o processo DSHC. Na rota catalítica, aplicada principalmente a matérias-primas lignocelulósicas, a biomassa é pré-tratada e transformada em açúcares solúveis através de hidrólise enzimática. A etapa seguinte consiste em concentrar os açúcares obtidos e retirar as impurezas. Em seguida esses açúcares são hidrogenados e direcionados para um leito catalítico de reforma em fase aquosa onde ocorrem reações de hidrogenação de carbonilas, desidrogenação de álcoois, ciclização, entre outras. A mistura obtida pode passar por reações de condensação ou de desidratação/oligomerização para transformar os diversos compostos de cadeias pequenas em hidrocarbonetos de cadeias maiores. Por fim, os hidrocarbonetos obtidos passam por um reator de hidrotreamento, da mesma forma que nos dois processos anteriores.<sup>26</sup> A diferença entre a rota catalítica e a bioquímica é que, nesta última, no lugar do leito catalítico, utilizam-se processos fermentativos para produzir os compostos que serão usados na oligomerização. Vale ressaltar que este tipo de combustível já foi utilizado em território nacional, nas aeronaves E195 produzidas pela Embraer e operados pela companhia aérea Azul.<sup>26</sup>

### 3.1.1 HIDROTRATAMENTO DE ÉSTERES E ÁCIDOS GRAXOS

O hidrotreamento de ésteres e ácidos graxos provenientes de óleos vegetais é bastante complexo, bem parecido com processos que acontecem na indústria do petróleo. As reações podem apresentar mecanismos diferentes, em diversas etapas, dependendo da complexidade da matéria-prima utilizada.<sup>1</sup> Muitas vezes esses triglicerídeos também apresentam insaturações em suas cadeias alifáticas, as quais também sofrem hidrogenação.<sup>27</sup> De forma geral, as reações seguem as etapas demonstradas na Figura 2.

Figura 2: Etapas do processo de hidrotratamento de triglicerídeos



Fonte: Adaptado de Vásquez *et al.* (2017).

A primeira etapa consiste na hidrogenação das insaturações que podem estar presentes nas moléculas dos TAG, sendo que a quantidade de moléculas de hidrogênio consumida é equivalente ao número de insaturações presentes na cadeia carbônica.<sup>15</sup>

Na segunda etapa é realizado o craqueamento dos triglicerídeos. Existem três rotas de reação relatadas na literatura para essa etapa: descarboxilação (DCOx), decarbonilação (DCO) e hidrodeoxigenação (HDO).<sup>14</sup> A rota de descarboxilação consiste em eliminar o átomo de oxigênio presente na molécula de TAG sob a forma de dióxido de carbono. De maneira similar, a rota da decarbonilação consiste em eliminar o mesmo átomo de oxigênio sob a forma de

monóxido de carbono e água. Já a rota de hidrodeoxigenação elimina o átomo de oxigênio sob a forma de água.

A opção por uma rota em detrimento da outra pode resultar em impactos na qualidade do produto final, consumo de utilidades e matérias-primas. Por exemplo, as rotas DCOx e DCO apresentam menor eficiência de carbono, visto que os hidrocarbonetos alifáticos produzidos apresentam um carbono a menos do que a cadeia carbônica correspondente no TAG.<sup>14</sup> Isso pode gerar um combustível com menor conteúdo energético e menor valor agregado comparativamente ao produto gerado através da rota HDO. Em contrapartida, o menor consumo de hidrogênio observado nestas rotas podem tornar o processo como um todo mais barato e seguro, visto que o hidrogênio é um insumo de elevado valor e com características explosivas e que podem causar a fragilização de alguns materiais de construção dos equipamentos. Além disso, dependendo da matéria-prima utilizada para gerar o hidrogênio, sua produção pode causar impactos ambientais e depleção de recursos fósseis.

Por fim, os alcanos podem sofrer outras reações na presença de hidrogênio, como craqueamento, aromatização ou isomerização. Assim, o produto final de reação se torna uma mistura complexa de hidrocarbonetos, necessitando de uma etapa posterior de separação desses compostos, assim como acontece na indústria do petróleo.

Na Tabela 2 está exemplificado o consumo de hidrogênio para as reações de hidrotratamento do triglicerídeo palmítico (formado por 3 ácidos graxos palmíticos C16:0). Ele foi utilizado como molécula modelo, pois suas cadeias carbônicas são saturadas. Vale destacar que os triglicerídeos que apresentem insaturações consumirão mais hidrogênio durante o hidrotratamento. Conforme pode ser observado na Tabela 2, o consumo de hidrogênio na rota HDO é maior do que nas outras rotas, quando se desconsidera a redução dos subprodutos CO e CO<sub>2</sub> a metano.<sup>15</sup>

A última etapa consiste na adequação do produto da hidrogenação de óleos vegetais (HVO). Apesar de bastante similares com as cadeias carbônicas encontradas em combustíveis derivados do petróleo, o combustível HEFA pode não se enquadrar em algumas especificações solicitadas pelos órgãos reguladores dependendo do uso, as quais podem ser observadas na Tabela 3. Para elevar o número de cetano, por exemplo, é necessária uma etapa de isomerização, craqueamento e ciclização.<sup>14,27</sup>



Tabela 2: Consumo de hidrogênio no hidrotreatamento do triglicerídeo palmítico

Rotas de reação	Reações	Consumo total de H <sub>2</sub> (mol)
HDO	$C_{51}H_{98}O_6 + 12H_2 \rightarrow 3C_{16}H_{34} + C_3H_8 + 6H_2O$	12
DCOx (sem redução de CO <sub>2</sub> )	$C_{51}H_{98}O_6 + 3H_2 \rightarrow 3C_{16}H_{34} + C_3H_8 + 3CO_2$	3
DCO (sem redução de CO)	$C_{51}H_{98}O_6 + 6H_2 \rightarrow 3C_{16}H_{34} + C_3H_8 + 3CO + 3H_2O$	6
DCOx (com redução de CO <sub>2</sub> )	$C_{51}H_{98}O_6 + 3H_2 \rightarrow 3C_{16}H_{34} + C_3H_8 + 3CO_2$ $3CO_2 + 12H_2 \rightarrow 3CH_4 + 6H_2O$	15
DCO (sem redução de CO)	$C_{51}H_{98}O_6 + 6H_2 \rightarrow 3C_{16}H_{34} + C_3H_8 + 3CO + 3H_2O$ $3CO + 9H_2 \rightarrow 3CH_4 + 3H_2O$	15

As reações de redução dos monóxido e dióxido de carbono consistem em transformar estas substâncias em água e metano na presença de hidrogênio. Como consequência disto, o processo como um todo consumirá mais hidrogênio caso as reações de redução ocorram. Fonte: Autoria própria

Tabela 3: Especificação de combustíveis renováveis de segunda geração requeridas pela ANP

Características	Diesel verde <sup>a</sup>	QAV alternativo <sup>b</sup>
Nº cetano mínimo	51	-
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> a 20°C)	761,2 – 806,5	725,9 – 766,2
Ponto de fulgor mínimo (°C)	38	38
Índice de acidez máximo (mg KOH/g)	0,3	0,015
Total de aromáticos máximo (% m/m)	1,1	0,5
Teor de enxofre máximo (mg/kg)	10	15
Teor de cinzas máximo (% m/m)	0,01	-
Teor de água máximo (mg/kg)	200	75
Ponto de congelamento (°C)	-	-40

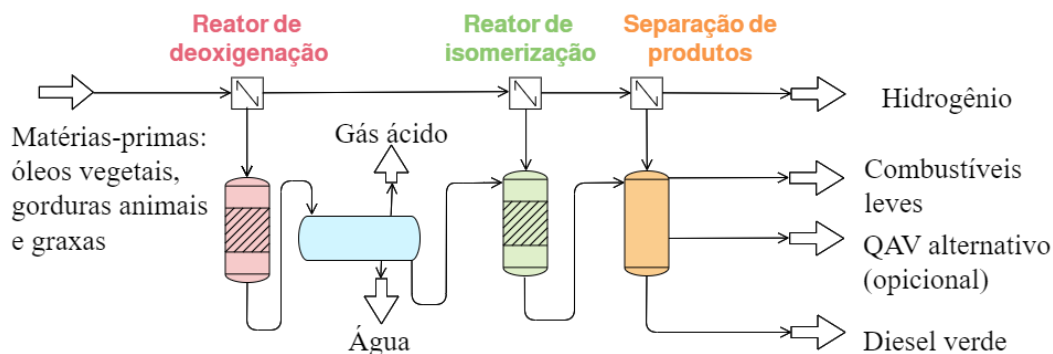
Estas são apenas algumas das principais especificações. Para maiores informações consultar as fontes citadas. Fonte: a) ANP (2021) <sup>20</sup>, b) ANP (2019) <sup>19</sup>

### 3.1.2 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS EXISTENTES

Diante do cenário de aquecimento global, diversas iniciativas estão surgindo de modo a reduzir as emissões de gases do efeito estufa associadas à produção e queima de combustíveis fósseis. Nesse sentido podem ser destacados alguns projetos voltados especificamente para a redução das emissões no setor da aviação como: SkyNRG Fly Green Fund (países nórdicos), o Project Solaris (África do Sul) e RENJET (União Europeia), por exemplo.<sup>14</sup>

Existem alguns projetos em operação que envolvem combustíveis produzidos a partir da reação de hidrotreamento de óleos vegetais, sendo o NExBTL<sup>®</sup>, da empresa Neste, e o Ecofining<sup>™</sup>, licenciado pela empresa norte-americana UOP, os principais.<sup>15</sup> De forma geral, os processos apresentam muitas similaridades entre si. Primeiro a matéria-prima passa por um pré-tratamento para retirada de metais e da goma. As etapas posteriores consistem em reagir os óleos e gorduras com o hidrogênio em um reator de hidrotreamento (onde serão produzidos principalmente água, monóxido e dióxido de carbono, propano e os hidrocarbonetos de cadeia mais longa), um separador trifásico para retirada dos gases ácidos e da fase aquosa, um segundo reator de isomerização e craqueamento para produção de um combustível de melhor qualidade e, por fim, uma etapa de fracionamento para obtenção das correntes de nafta, querosene e diesel verde, conforme pode ser observado na Figura 3.

Figura 3: Representação esquemática do processo Ecofining utilizado para produção de biocombustíveis



Fonte: Fernández-Villamil e Paniagua (2018).

A Neste conta com capacidade anual de dois milhões de toneladas de biocombustíveis produzidos. A empresa possui quatro unidades de processamento, sendo duas na Finlândia, uma em Singapura e outra na Holanda.<sup>1</sup> Suas principais fontes de triglicédeos são óleo de palma,

colza e gorduras residuais, o que demonstra a flexibilidade do processo em lidar com diferentes matérias-primas.<sup>14</sup> Atende principalmente o mercado europeu através das companhias aéreas Lufthansa e KLM. Segundo a própria companhia, o ciclo de vida do combustível NeXBTL™ emite cerca de 80% menos gases de efeito estufa em comparação com o querosene de aviação tradicional.<sup>29</sup> Esta redução pode ser alcançada através do ciclo de carbono das plantas das quais são extraídas as matérias-primas para produção do biocombustível, uma vez que o dióxido de carbono emitido pela queima pode ser reabsorvido através da fotossíntese.<sup>30</sup>

Já a companhia americana Honeywell UOP está associada a produção de HEFA através do processo Ecofining™, apresentado na Figura 3. A empresa em si não produz combustíveis, porém licencia tecnologias e trabalha em conjunto com outras empresas do ramo energético. Assim como o processo da Neste, o Ecofining™ é bastante flexível em relação às matérias-primas (óleo de cozinha usado, óleo de camelina e milho, óleo de algas e gorduras animais, por exemplo) que podem ser utilizadas e seus principais produtos são o diesel verde, querosene de aviação verde e gases leves.<sup>31</sup> A empresa afirma que é possível reduzir as emissões de gases do efeito estufa em porcentagens maiores que 80% com essa tecnologia.<sup>31</sup> A UOP conta com uma parceria com a maior companhia italiana de energia, a Eni S.p.A, para produção de biocombustíveis. Contando com as refinarias de Gela e Veneza, a capacidade anual de biocombustíveis fica em torno de 750 mil toneladas.<sup>32</sup> No ano de 2020 foi anunciado que o processo da UOP seria implementado em um projeto da empresa francesa Total. A nova biorrefinaria terá capacidade para produzir cerca de 170 mil toneladas de querosene de aviação verde, 120 mil toneladas de diesel verde e 50 mil toneladas de nafta verde.<sup>33</sup>

A multinacional Shell planeja construir em Roterdã, na Holanda, uma biorrefinaria capaz de produzir cerca de 820 mil toneladas de biocombustíveis por ano. Com previsão de início das operações em 2024, a planta de hidrotreatamento terá como objetivos a produção de combustível de aviação e diesel verde a partir de resíduos como óleo de cozinha usado, gorduras animais e resíduos agroindustriais.<sup>34</sup> Cerca de metade desta produção anual será de biocombustível de aviação e, dependendo da demanda do mercado, essa capacidade pode ser alterada, segundo a empresa. Além disso, este projeto faz parte de um esforço maior da companhia em transformar a refinaria de Pernis em um parque químico e energético, sendo que a empresa também está desenvolvendo um projeto para construção de uma planta de hidrogênio verde no porto de Roterdã, possivelmente para suprir a demanda deste insumo para hidrogenação e também planeja

descarbonizar a operação do complexo através de processos de captura do carbono emitido e estocá-lo (processo conhecido como *Carbon Capture and Storage* ou CCS).<sup>35</sup>

Existem outras plantas ao redor do planeta que produzem, principalmente, diesel verde a partir de HEFA e tecnologias diferentes. Pode-se citar a companhia Preem, com sua planta na Suécia, cuja produção anual é de 160 milhões de litros de diesel verde.<sup>14</sup> Também existe um esforço de companhias petroquímicas em coprocessar petróleo cru com óleos vegetais em unidades de hidrotreatamento a fim de reduzir a emissões de carbono e os teores de enxofre do combustível final, como é o caso da Petrobrás. A estatal brasileira, em conjunto com a Vibra, começou os testes de produção de diesel com 5% de conteúdo renovável.<sup>36</sup>

### 3.2 FONTES DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio é um recurso fundamental para a sustentabilidade e viabilidade econômica de uma planta de hidrotreatamento. Quase metade da demanda total de hidrogênio é voltada para a produção de amônia, enquanto 40% da demanda total é destinada ao processamento de petróleo.<sup>37</sup> Jingzheng Ren escreveu, em tradução livre, no editorial da revista *International Journal of Hydrogen Energy* (2020): “Adotar o hidrogênio na transição energética seria apenas mais um vinho antigo em uma nova garrafa?”.<sup>37</sup> Essa pergunta já diz muito sobre as possibilidades do uso deste insumo e das suas mais diversas fontes, visto que, apesar de ter métodos alternativos de produção em estágios avançados de desenvolvimento, consome-se muita energia para produzi-lo.<sup>37</sup> Desta forma, é preciso ter uma avaliação criteriosa sobre os impactos ambientais gerados, já que estes também serão incorporados aos impactos associados ao processo produtivo do querosene de aviação verde.

Ainda que formas alternativas de obtenção de hidrogênio estejam ganhando espaço como eletrólise, conversão do etanol e biomassa, a principal forma de produção ainda é por meio da reforma a vapor do gás natural. Com isso, este insumo acaba contribuindo para emissões de gases do efeito estufa. Na Tabela 4 tem-se a classificação dada ao gás hidrogênio segundo a sua forma de obtenção.

Tabela 4: Classificação do H<sub>2</sub> de acordo com a sua origem

Classificação	Definição
Negro	Produzido a partir do carvão mineral sem tecnologias de captura e uso de carbono
Cinza	Produzido a partir do gás natural sem tecnologias de captura e uso de carbono
Azul	Produzido a partir do gás natural (ou outras matérias-primas fósseis) com tecnologias de captura e uso de carbono
Verde	Produzido através da eletrólise da água, porém usando fontes de energia renováveis como energia solar ou eólica, por exemplo.
Branco	Produzido a partir de reservas naturais do gás
Turquesa	Produzido a partir do craqueamento térmico do metano e sem a produção de CO <sub>2</sub>
Verde musgo	Produzido a partir da reforma catalítica, gaseificação de plásticos no fim de sua vida útil, digestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis, com ou sem tecnologias de captura e uso de carbono
Rosa	Produzido através de energia nuclear

Fonte: Ministério de Minas e Energia (2021).

Dentre as rotas utilizadas para a produção do hidrogênio, vale destacar a reforma a vapor, a eletrólise e os ciclos termoquímicos. A reforma a vapor é o processo mais barato, mais desenvolvido e mais conhecido. Ela consiste em reagir a matéria-prima (metano, propano ou etanol) com vapor de água, gerando gás de síntese.<sup>39</sup> A fim de reduzir as emissões de gases do efeito estufa dessa rota, pode-se utilizar matéria-prima proveniente de fontes renováveis como o biometano obtido em biodigestores, o etanol produzido a partir da cana de açúcar ou o propano obtido como subproduto do hidrotreamento de óleos vegetais, uma vez que as emissões provocadas através destes processos produtivos apresentam potencial para serem abatidas pela fixação de carbono através do crescimento da matéria-prima vegetal.

Os processos termoquímicos consistem em quebrar a molécula de água através de fornecimento de energia na forma de calor e uso de catalisadores. Esse calor pode ser obtido através de plantas de energia solar ou através de energia nuclear.<sup>39</sup> Esta rota gera como produtos o gás hidrogênio e carbono sólido.

A eletrólise da água para geração de hidrogênio é um processo alternativo e considerado ecologicamente sustentável, já que este pode emitir menos gases do efeito estufa.<sup>39</sup> Esse processo consiste na quebra da molécula de água pela aplicação de uma corrente elétrica, gerando H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. O grande problema da eletrólise é o consumo de energia. Normalmente as plantas comerciais tem eficiência de 50-70% e seu consumo de energia elétrica é muito alto, sendo responsável por aproximadamente dois terços dos gastos econômicos e ambientais de uma unidade de eletrólise.<sup>40</sup> Dependendo da matriz energética do local onde esta planta está instalada, a eletrólise pode ter um impacto ambiental considerável.

No Brasil existem alguns projetos em estágios avançados para produção de hidrogênio verde através de eletrólise. O Governo do Estado do Ceará assinou um contrato com a empresa Enegix para a construção de uma planta de hidrogênio verde com capacidade de produção de 60.000 toneladas por ano. Este projeto deve começar a operar em 2025 e será alimentado com energia solar e eólica.<sup>41</sup> No Rio de Janeiro, a empresa Fortescue Future Industries, em parceria com a Porto do Açu Operações, fará um estudo de viabilidade para instalação de uma planta de hidrogênio verde no porto da cidade, visando a produção 250.000 toneladas de amônia por ano. Esta parceria também inclui o projeto de usinas solares e eólicas para fornecer energia para os eletrolizadores.<sup>41</sup>

No caso de uma planta de HVO, as fontes de hidrogênio podem ser as mais diversas. Pode-se importar hidrogênio de uma planta petroquímica, que produza o insumo através da reforma a vapor do gás natural, ou de plantas de hidrogênio verde, como observado no projeto em desenvolvimento pela Shell. Uma alternativa seria a própria planta contar com uma unidade de produção de hidrogênio através da reforma a vapor do metano e propano produzido pela própria instalação de hidrotreatamento.<sup>17</sup> A operação de cada uma destas alternativas apresenta emissões de gases do efeito estufa associadas, sendo mais ou menos intensivas do ponto de vista ambiental.

### 3.3 ÓLEOS VEGETAIS

Conforme observado na sessão 3.1.1, o hidrotreatamento é bastante flexível em relação às matérias-primas que podem ser alimentadas ao reator, sendo estas determinantes para a qualidade final do biocombustível gerado. Os óleos vegetais apresentam características únicas que devem ser levadas em conta ao se escolher qual óleo ou mistura de óleos será usada como fonte de

triglicerídeos e ácidos graxos para a planta. Entre estas características podem ser destacadas: rendimento da cultura, quantidade de safras, se pode ser usado ou não em alimentos, emissões de gases do efeito estufa, preço e disponibilidade.

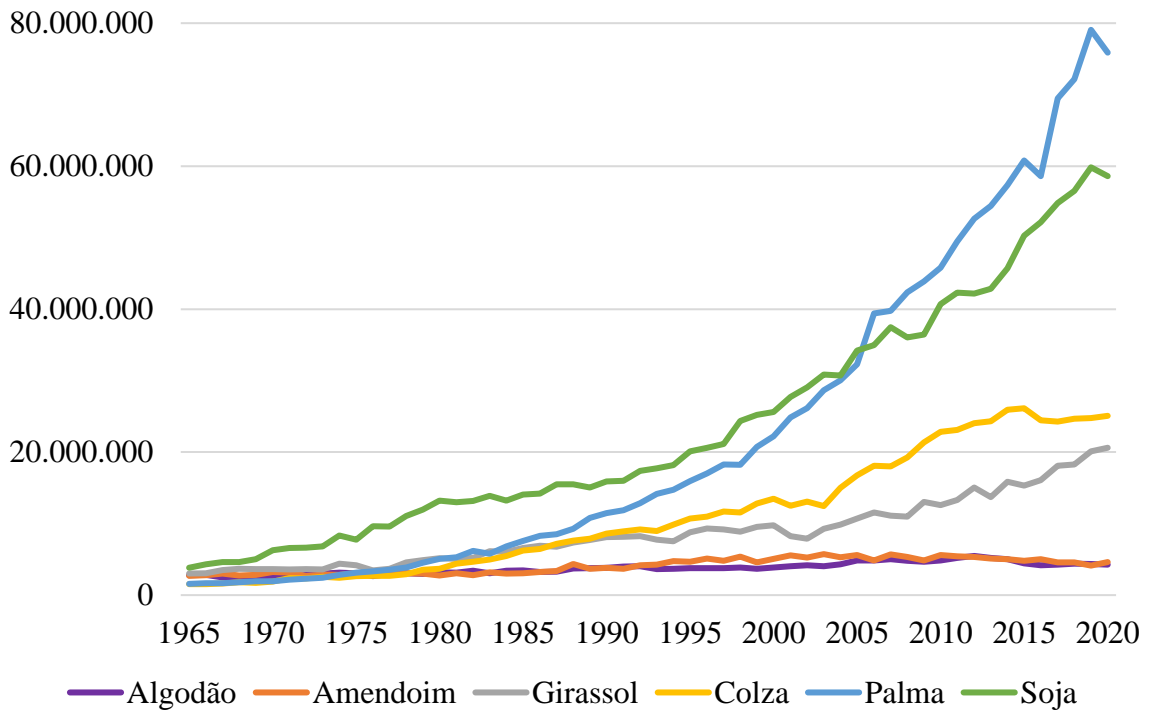
Na Figura 4 tem-se consolidados os dados disponibilizados pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura sobre a produção mundial de óleos vegetais entre 1965 e 2020.<sup>42</sup> Percebe-se um aumento exponencial na produção desses óleos que acompanha o aumento populacional observado a partir da década de 1970. Isso se deve principalmente porque os óleos apresentados nessa figura são voltados para alimentação em geral.

Na Figura 5 tem-se representado o rendimento de óleo vegetal obtido para cada hectare de cultura plantado de acordo com dados fornecidos pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e agricultura.<sup>43</sup> É possível notar que o óleo de palma é aquele com maior rendimento entre todos os óleos comestíveis avaliados. No entanto, os principais produtores são Indonésia e Malásia, o que pode tornar o seu uso como matéria-prima para produção de querosene de aviação verde inviável do ponto de vista econômico em caso de importação para produção no Brasil. Dentro do cenário brasileiro, pode-se destacar a produção do óleo de soja, uma das principais culturas brasileiras, e que está na quarta posição no quesito rendimento.<sup>43</sup>

Na Figura 6 está ilustrado o impacto ambiental relacionado a cada um dos principais óleos comestíveis produzidos mundialmente. É possível notar que o óleo de palma é aquele cujas emissões mais se sobressaem, principalmente devido ao uso da terra.<sup>44</sup> Esse fenômeno também é observado com o cultivo da soja, em que os maiores impactos ambientais estão diretamente ligados ao desmatamento para criação de áreas cultiváveis.

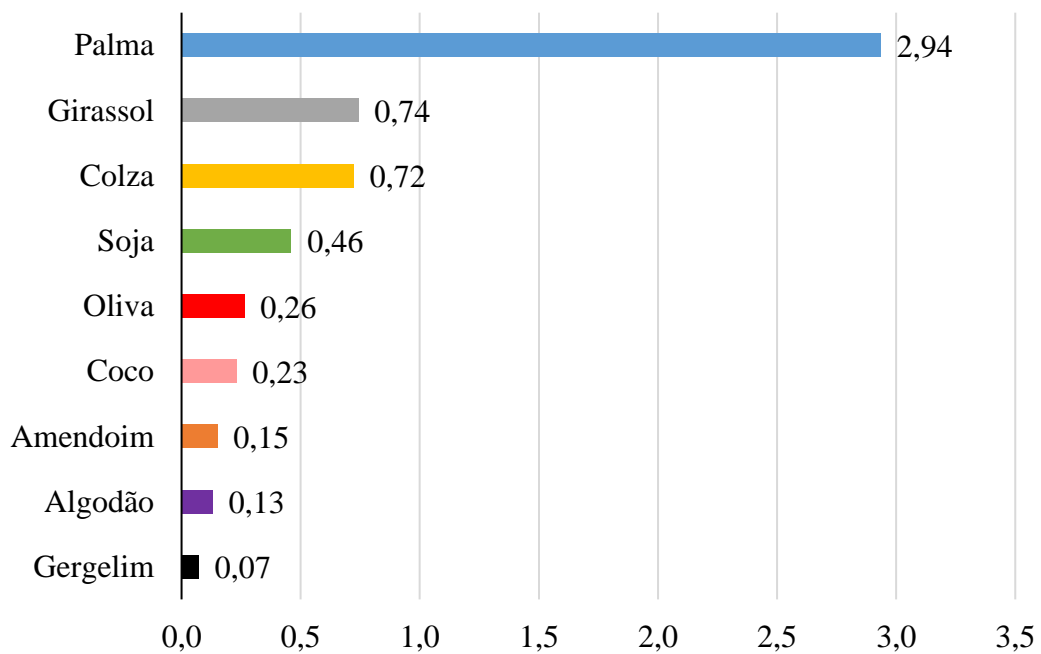
No cenário doméstico os principais insumos usados para produção de biodiesel são os óleos de soja e a gordura animal, conforme apresentado na Figura 7. Dos quase 6,5 milhões de metros cúbicos de biodiesel produzidos no ano de 2022, 78% foi proveniente destas fontes de triglicerídeos, segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais.<sup>45</sup>

Figura 4: Evolução da produção mundial de óleos vegetais entre 1965 e 2020, em toneladas por ano



Fonte: Our World in Data (2022).<sup>42</sup>

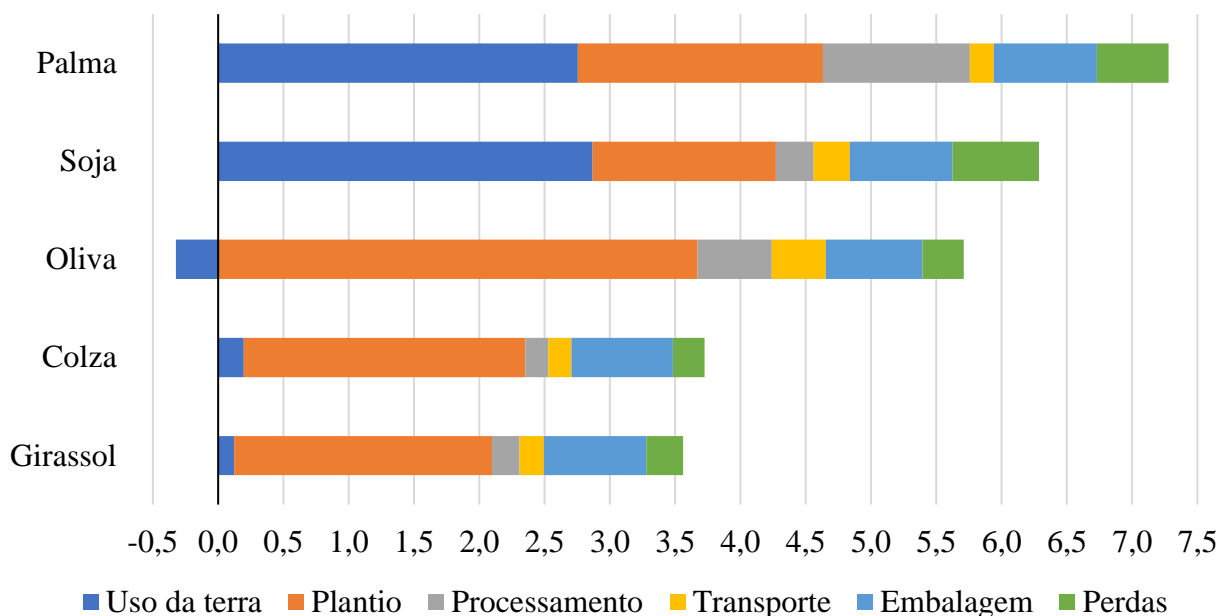
Figura 5: Rendimento de óleo, em toneladas por hectare plantado



Fonte: Our World in Data (2022).<sup>43</sup>

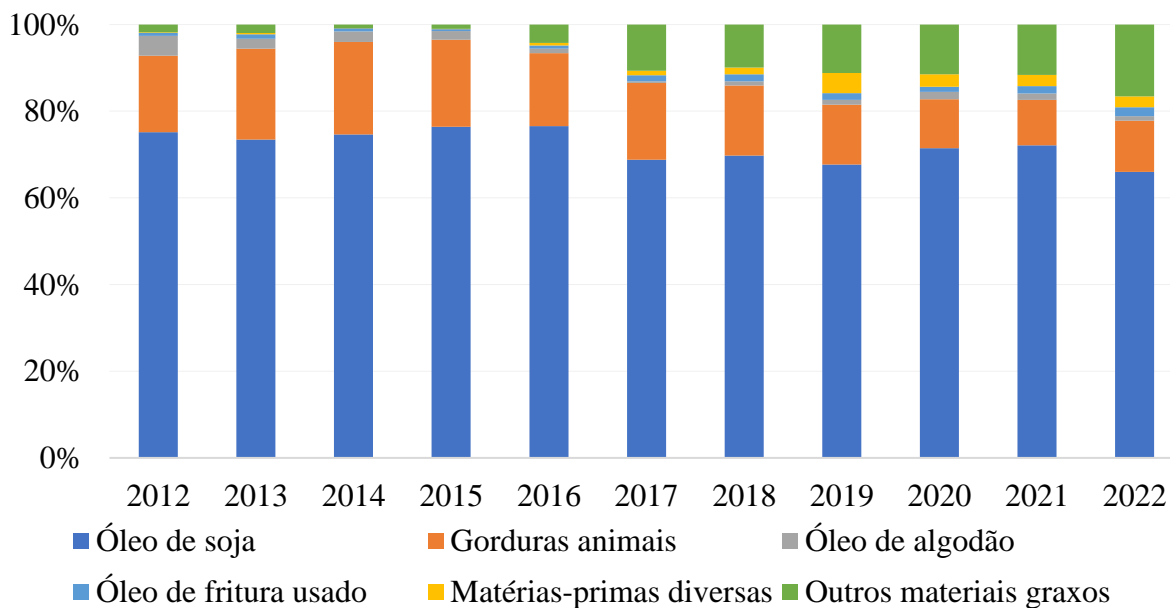


Figura 6: Emissões de gases do efeito estufa dos principais óleos vegetais comestíveis, em kg de CO<sub>2</sub> equivalente por kg de óleo



Fonte: Poore e Nemecek (2018).<sup>44</sup>

Figura 7: Produção brasileira de biodiesel por tipo de matéria-prima



Segundo a ANP, a categoria “Outros materiais graxos” engloba a produção de biodiesel a partir de misturas de matérias-primas reprocessadas em conjunto com subprodutos do próprio processo de produção. Fonte: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (2022).<sup>45</sup>

Existe um problema muito grande em relação aos biocombustíveis mais utilizados atualmente. Tanto o biodiesel quanto o bioetanol podem ser produtos derivados de culturas usadas na alimentação. Assim, há uma questão destas matérias-primas serem precificadas de acordo com o mercado internacional e disputarem terras cultiváveis com outras culturas alimentícias.<sup>15</sup> Além disso, há uma volatilidade muito grande dos preços dessas commodities com fatores climáticos, mudanças de políticas governamentais e, inclusive, geopolítica.<sup>46</sup> Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, secas no Canadá e na América do Sul reduziram a oferta de óleos de colza e de soja o que, conseqüentemente, elevou o preço de diversos óleos vegetais no primeiro trimestre do ano de 2022.<sup>47</sup> Além disso, incertezas geradas pela guerra entre Rússia e Ucrânia elevaram os preços das commodities de forma geral. Entretanto, estes dois países são os principais exportadores de óleo de girassol e, devido ao conflito, toda a cadeia de suprimentos relacionadas a esse óleo foi interrompida.<sup>47</sup>

#### 3.4 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL RENOVÁVEL DE AVIAÇÃO

Existe uma dificuldade muito grande em modelar os processos de hidrotreamento de triglicerídeos, pois, muitas vezes, os dados são proprietários das empresas produtoras e os dados encontrados na literatura sobre esses processos ainda são escassos.<sup>15,48</sup> Assim como acontece na indústria petroquímica, os hidrocarbonetos alifáticos produzidos pelo hidrotreamento formam uma mistura complexa de componentes, o que torna complicada a determinação dos parâmetros cinéticos.<sup>49</sup> Devido a isso, muitas vezes o processo de hidrotreamento de óleos vegetais é modelado segundo cinética *n-lump*.<sup>49</sup> Nesse tipo de modelagem, os compostos modelados são agrupados de acordo com uma faixa de ebulição, características estruturais (ramificações ou insaturações, por exemplo) ou até faixas de carbono.<sup>50</sup> Assim, um sistema matemático que envolveria dezenas ou até centenas de componentes químicos e exigiria um esforço computacional muito grande para ser resolvido, é resumido em uma modelagem mais simples e representativa para as reações.<sup>51</sup>

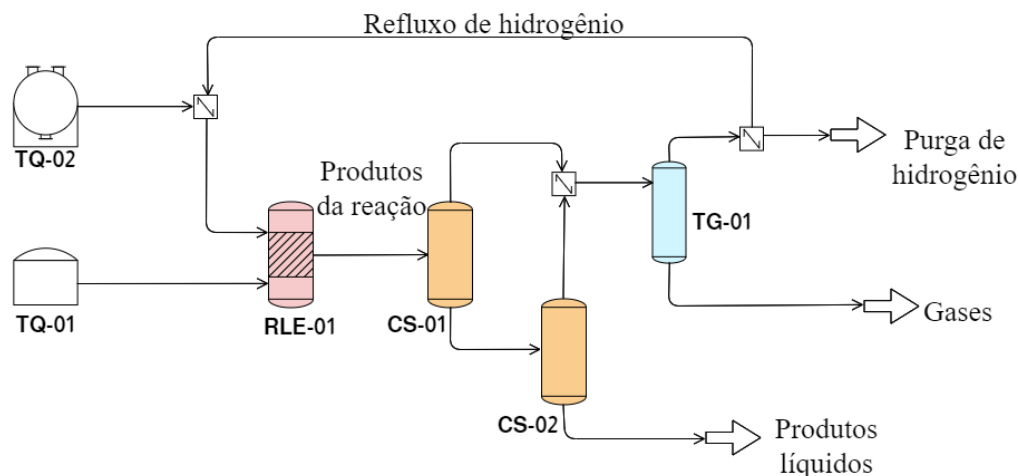
Anand e Sinha (2012) utilizaram esta metodologia para modelar um sistema de hidrotreamento em seu trabalho, no qual as reações de cada grupo foram modeladas com uma

cinética de primeira ordem.<sup>52</sup> Além disso, a composição do combustível a ser produzido e, consequentemente, a qualidade do mesmo depende fortemente das condições operacionais como: temperatura, pressão, razão molar H<sub>2</sub>/óleo vegetal e qual o tipo de óleo será usado como matéria-prima, conforme será exemplificado ao longo desta seção.

Ainda que haja dificuldade, a área de simulação de processos de hidrotratamento de óleos vegetais tem crescido e o número de artigos publicados nos últimos anos tem aumentado.<sup>53,54</sup> Isso se deve principalmente à busca por processos que tenham maior rendimento em carbono, menores impactos ambientais e sejam economicamente viáveis. Realizar simulações do processo de hidrotratamento possibilita realizar estudos de viabilidade econômica e ambiental com certa confiabilidade, poupando tempo e recursos econômicos nas etapas de pesquisa de bancada e avaliações em plantas piloto. Nos próximos parágrafos serão trazidos alguns exemplos da literatura sobre o que tem sido realizado em relação aos combustíveis HEFA.

Plaza-González, Guerrero-Fajardo e Sodré (2018) propuseram um modelo de hidrogena o de óleo de palma para obten o do diesel verde.<sup>55</sup> Para isso, realizaram a modelagem e a simula o no software ASPEN Plus<sup>®</sup> 7.3, através de um reator de equilíbrio. Eles realizaram estudos com diversas condi es operacionais, variando a razão molar entre H<sub>2</sub>/óleo de palma, a temperatura e a pressão de opera o. Na Figura 8 está representado o fluxograma de processo proposto pelos autores. Eles usaram o modelo termodinâmico de Peng-Robinson com RK-Aspen. Os tanques TQ-01 e TQ-02 armazenam, respectivamente, o óleo de palma e o gás hidrogênio frescos. A corrente de hidrogênio   misturada com uma corrente de reciclo de hidrogênio proveniente da coluna TG-01. As correntes de óleo e de hidrogênio alimentam o reator de equilíbrio, onde ocorrem diversas rea es em paralelo: satura o de duplas liga es, HDO, DCO<sub>x</sub>, DCO e forma o de  lcool. O efluente deste reator alimenta a coluna de destila o CS-01, cuja opera o   realizada a pressão de 40 bar e temperatura de 200 C para separar os gases gerados e a mistura líquida. O produto de fundo da coluna CS-01   direcionado para a coluna CS-02, cuja opera o   realizada a baixa pressão e baixa temperatura visando obter o diesel verde no fundo e uma corrente de gases no topo desta coluna. Essa corrente de leves   misturada com a corrente de gases geradas na coluna CS-01 e alimenta a coluna TG-01, cuja fun o   recuperar o hidrogênio não reagido.

Figura 8: Fluxograma de processo para obtenção do diesel verde através do óleo de palma



Fonte: Plaza-González, Guerrero-Fajardo e Sodré (2018).<sup>55</sup>

Os autores notaram que pressões mais elevadas favorecem a rota de hidrotratamento HDO, gerando produtos com maior eficiência de carbono. No entanto, o efeito da pressão pareceu atingir um patamar máximo em torno de 40 bar, sendo essa a pressão ótima para o processo simulado. Em contrapartida, foi observado que o aumento da temperatura favoreceu os produtos gerados pela rota DCO e DCOx, reduzindo a eficiência de carbono do processo. Desta forma, estabeleceu-se que a temperatura ótima do processo seria de 300 °C. Ambas condições operacionais interferiram pouco nas reações de produção de álcoois e de produtos insaturados.<sup>55</sup>

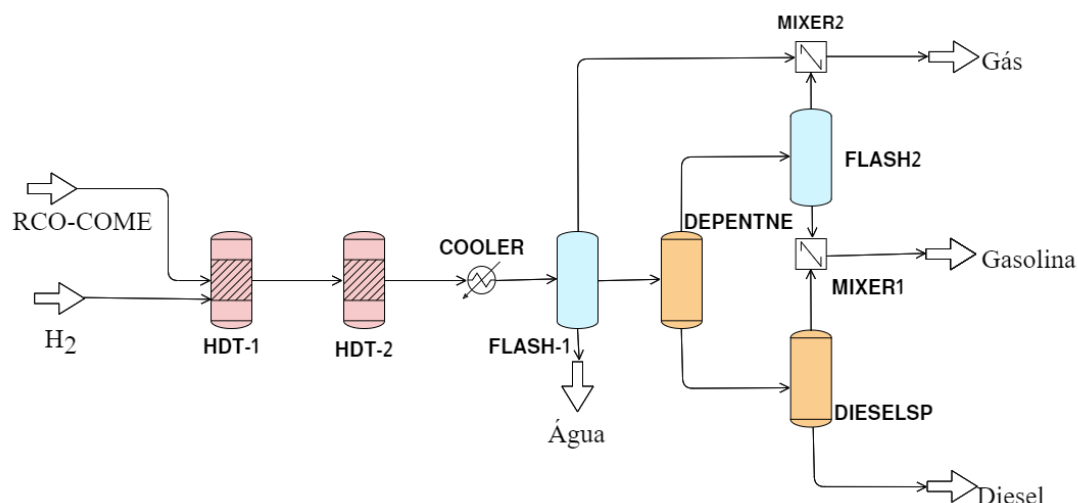
Por fim, estudou-se a dependência da rota de reação HDO com a razão H<sub>2</sub>/óleo de palma, de onde concluiu-se que quanto maior for essa razão, mais favorecida será essa rota de reação em relação a DCO e DCOx, atingindo um patamar para uma razão H<sub>2</sub>/óleo de 20:1. Também se observou que o aumento da razão de H<sub>2</sub>/óleo inibe a produção dos álcoois e de produtos insaturados.<sup>55</sup>

Com estes parâmetros operacionais otimizados, os autores conseguiram obter um produto na faixa do diesel com 97% de pureza, sendo composto por 52.9% n-C18, 44.2% n-C16, 1% H<sub>2</sub>O, 1% n-C17 e 0,7% n-C15.<sup>55</sup> Vale notar que, para produção de biocombustível de aviação, este trabalho seria insuficiente, pois não há modelagem das reações de craqueamento, isomerização e ciclização dos compostos alifáticos produzidos, não gerando hidrocarbonetos na faixa do combustível de aviação. No entanto, este trabalho pode servir como base para trabalhos

futuros no qual o estudo das reações citadas pode ser realizado adicionando um craqueamento, isomerização e ciclização.

Mederos-Nieto *et al.* (2019) realizaram um trabalho de simulação no software ASPEN Plus® 10 para estudo do processo de hidrotratamento de óleo de rícino e seus ésteres metílicos para produção de biocombustível.<sup>56</sup> Diferentemente do trabalho anterior, os autores modelaram o processo de hidrotratamento através de dois reatores estequiométricos adiabáticos e de fluxo contínuo em série, sendo o primeiro, representado como HDT-1 na Figura 9, voltado para as reações de hidrotratamento (HDO, DCO e DCOx) e o segundo, representado como HDT-2, voltado para as diferentes reações paralelas que podem ocorrer nos sistemas de hidrogenação (craqueamento, metanação e deslocamento do vapor d'água, por exemplo).<sup>55</sup> Já o modelo termodinâmico usado para o processo foi o UNIFAC Dortmund modificado (UNIF-DMD).

Figura 9: Fluxograma de hidrotratamento de óleo de rícino e seus ésteres metílicos



Fonte: Mederos-Nieto *et al.* (2019).<sup>56</sup>

Outra diferença proposta por estes autores em comparação ao modelo proposto por Plaza-González *et al.* (2018) está no conjunto de equipamentos para separação dos produtos obtidos.<sup>55</sup> O efluente do reator HDT-2 é resfriado antes de passar pelo tambor de flash (FLASH-1), onde as fases gasosa, aquosa e orgânica são separadas. A fase orgânica é enviada para uma coluna de destilação atmosférica (DEPENTNE) para separar a gasolina do diesel. No topo dessa coluna é observada uma corrente de hidrocarbonetos leves que passa pelo segundo tambor de flash (FLASH-2) a fim de obter a gasolina e gases, os quais são enviados para um misturador

(MIXER2) junto da corrente gasosa efluente do FLASH-1. Já a corrente de fundo desta coluna é enviada para uma segunda coluna de destilação atmosférica (DIESELSP), onde é obtido o diesel verde no fundo e gasolina no topo, a qual é misturada (MIXER1) à gasolina obtida no FLASH-2.

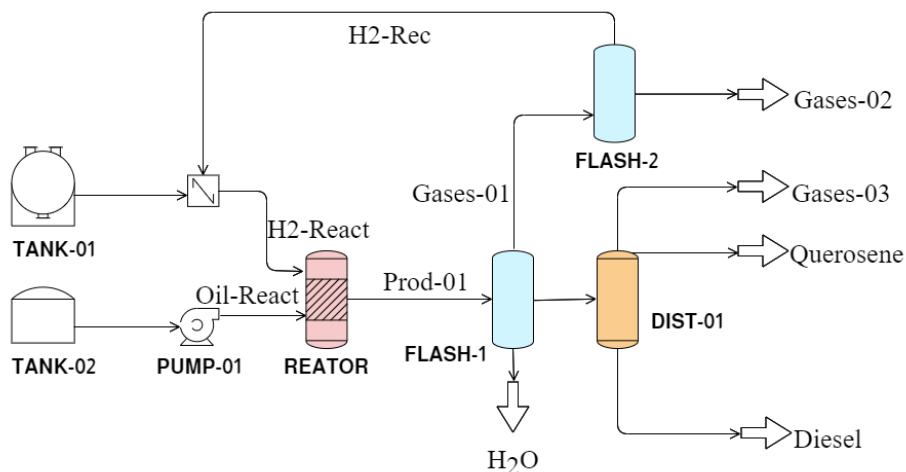
Os resultados deste estudo mostraram que a conversão dos triglicerídeos e dos ácidos graxos presentes no óleo vegetal e no seu correspondente metilado atingiu 100%, sendo que a distribuição dos produtos obtidos é bastante diferente dependendo da matéria-prima utilizada.<sup>56</sup> Este fenômeno é interessante de ser notado, pois a qualidade do combustível obtido também é função da composição do óleo vegetal alimentado. Desta forma, pode-se alterar as especificações do produto realizando misturas de matérias-primas diferentes, o que poderia, por exemplo, reduzir os riscos associados à planta de hidrotreatamento (escassez de matérias-primas, volatilidades na demanda e nos preços dos produtos, mudanças de legislação ambiental vigente, por exemplo).<sup>8,9</sup>

Vale ressaltar que o diesel verde obtido com qualquer uma das matérias-primas em questão apresentou todas as suas propriedades dentro dos padrões indicados pela ASTM. Assim, este produto apresenta compatibilidade com diesel derivado de petróleo e pode servir como combustível para motores a diesel já existentes.<sup>56</sup> Outro ponto a ser destacado é que o consumo de hidrogênio para os ésteres metilados de óleo de rícino foi cerca de 40% do consumo observado para óleo de rícino. Isso se deve ao fato de que a reação de hidrotreatamento de um triglicerídeo consome doze mols de hidrogênio gasoso para cada mol de triglicerídeo, para que a reação ocorra através da rota de hidroxidação. Já o hidrotreatamento de um éster metílico de ácido graxo consome, através da HDO, quatro mols de hidrogênio gasoso.

Silva e de Andrade (2021) realizaram um estudo com os óleos de girassol, soja, palma, oliva, milho e algodão a fim de avaliar a influência da temperatura e pressão no reator e da razão molar entre  $H_2$ /óleo na produção de diesel verde.<sup>57</sup> As autoras simularam o processo no ASPEN Plus® 8.8 usando o modelo termodinâmico de Redlich-Kwong-Soabe. As autoras partiram da premissa de que ao se utilizar um excesso inicial de hidrogênio na alimentação dos reatores (razão  $H_2$ /óleo de 20:1), haveria a possibilidade de aplicar um modelo de estado pseudo-estacionário para o reator de leito fixo, visto que a concentração de hidrogênio pode ser considerada constante e, conseqüentemente, as taxas de reação puderam ser modeladas como de primeira ordem em relação a concentração dos reagentes orgânicos. Na Figura 10 há o

fluxograma de processo proposto pelas autoras para o processo de hidrotratamento de óleos vegetais.

Figura 10: Fluxograma de processo proposto por Silva e de Andrade (2021)



Fonte: Silva e de Andrade (2021).<sup>57</sup>

Neste fluxograma pode-se observar a presença de dois tanques: TANK-01 e TANK-02, cuja função é armazenar hidrogênio e óleo vegetal, respectivamente. O óleo efluente do TANK-02 é direcionado para uma bomba para que sua pressão seja elevada até as condições de operação do reator. As correntes dos reagentes são direcionadas para o reator de leito fixo (REACTOR) e a sua corrente efluente segue para um tambor de flash (FLASH-1) onde são separadas as correntes de gases, fase orgânica e fase aquosa. A corrente gasosa é enviada para outro tambor de flash (FLASH-2) onde o hidrogênio é separado dos outros gases e reciclado para a entrada do reator. A fase orgânica é direcionada para uma coluna de destilação (DIST-01) onde é obtido o produto de interesse (corrente DIESEL) como uma corrente de fundo, enquanto produtos mais leves como o querosene são obtidos como produto de topo.

As autoras optaram por fazer o estudo das condições operacionais do reator com o óleo de girassol e expandir o estudo da hidrogenação para os óleos de palma, soja, algodão e oliva com as condições de temperatura, pressão e razão molar  $H_2$ /óleo previamente otimizadas.

Foi observado que, para as temperaturas entre 300 e 420°C, o rendimento de n-alcenos atinge seu máximo em um tempo de residência em torno de uma hora. À medida que se aumenta

a temperatura, observou-se uma maior conversão dos reagentes através da rota de HDO em relação às rotas DCO e DCOx. No entanto, em temperaturas mais elevadas, outras reações paralelas são favorecidas como craqueamento, isomerização, carbonização e aromatização. Com isso pode-se observar um maior rendimento de dióxido de carbono e propano em temperaturas maiores do que 360°C, os quais podem ter sido produzidos através dessas reações secundárias

Já no caso da pressão, não foram observadas alterações no rendimento dos alcanos alifáticos, visto que a operação do reator é feita com um excesso de hidrogênio justamente para manter a premissa do estado pseudo-estacionário. O aumento da pressão favoreceu levemente a rota HDO em relação às rotas DCO e DCOx. Desta forma, as autoras optaram por simular com o menor valor de pressão avaliada no estudo.

Em relação à razão molar entre H<sub>2</sub>/óleo vegetal, pode-se observar que quanto maior for esta razão, maior será o rendimento de hidrocarbonetos. No entanto, deve-se ter cuidado com o excesso de hidrogênio no reator para não favorecer reações paralelas além do hidrotreamento, o que poderia causar perdas de rendimento em combustíveis de cadeias mais longa e consumo desnecessário do hidrogênio (consequentemente, diminuiria a viabilidade do processo através da produção de combustíveis mais leves e com menor valor de mercado). Neste caso as autoras optaram por utilizar uma razão molar de 2,5, já que esse foi o valor no qual se atingiu o melhor valor de seletividade, em torno de 80%, para combustíveis na faixa do diesel.

A última variável avaliada foi a influência da matéria-prima. A qualidade do produto final está diretamente ligada à matéria-prima utilizada. Por exemplo, espera-se que os óleos de algodão e de palma apresentem produtos com maiores concentrações de hidrocarbonetos com quinze carbonos em sua estrutura, já que estes apresentam triglicerídeos derivados do ácido hexadecanóico em maior proporção em relação às outras cadeias carbônicas. Ainda assim, os combustíveis gerados a partir da hidrogenação dos diversos óleos vegetais estudados pelas autoras apresentaram excelente qualidade, propriedades como número de cetano, viscosidade e densidade melhores que aquelas observadas no biodiesel e no diesel de petróleo. Desta forma, os produtos obtidos neste estudo se mostraram alternativas viáveis do ponto de vista físico-químico para uso como combustíveis *drop-in*.

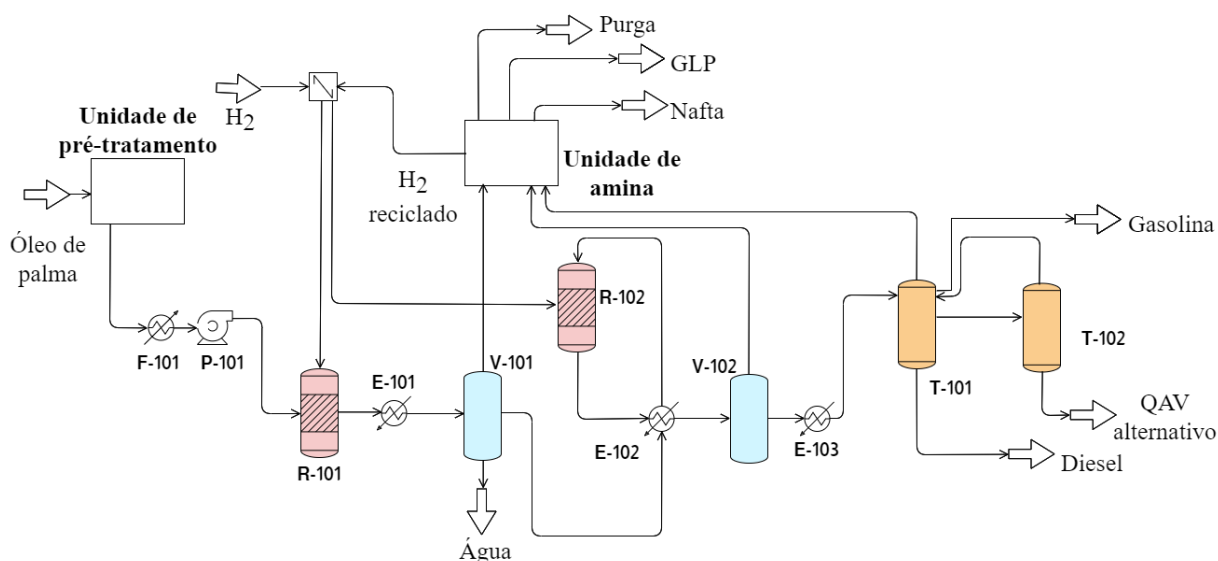
Fernández-Villamil e Paniagua (2018) realizaram um estudo de uma planta de combustíveis renováveis produzidos a partir de óleos vegetais.<sup>15</sup> O projeto consiste em produzir cerca de 74 toneladas de combustíveis renováveis por hora, sendo que 80% desse total é diesel



verde. Devido ao menor preço e a maior disponibilidade, os autores optaram por simular a planta tendo o óleo de palma como matéria-prima.

A modelagem foi realizada usando o simulador ASPEN Plus® v10, em conjunto com o ambiente de programação em modelagem oferecido pelo próprio ASPEN. Desta forma os reatores de hidrotratamento e de isomerização foram simulados de maneira mais fiel à realidade, já que foram incluídos termos cinéticos. Em relação aos modelos termodinâmicos, os autores indicam utilizar as equações de estado de Redlich-Kwong, Peng-Robinson ou NRTL.<sup>15</sup> Na Figura 11 tem-se a representação do processo modelado pelos autores.

Figura 11: Fluxograma de processo proposto por Fernández-Villamil e Paniagua (2018)



Fonte: Fernández-Villamil e Paniagua (2018).<sup>17</sup>

De maneira geral, o processo proposto se assemelha bastante à modelagem proposta por Mederos-Nieto *et al.* (2018).<sup>56</sup> Uma diferença consiste na adição de uma unidade de pré-tratamento da matéria-prima para retirar metais pesados (que podem causar o envenenamento dos catalisadores utilizados), além de remover fósforo e goma. Além disso foi adicionada uma unidade de lavagem dos gases efluentes do separador trifásico (V-101), do tambor de flash (V-102) e da corrente gasosa do condensador parcial da coluna de destilação atmosférica (T-101). Nessa operação unitária são recuperados o hidrogênio não reagido, o qual é reciclado para o reator de hidrotratamento, os gases ácidos, GLP (Gás Liquefeito do Petróleo) verde e nafta verde.

Os reatores R-101 e R-102 foram modelados como reatores de leito fixo, sendo o primeiro voltado para hidrogenação, cujo catalisador escolhido foi o Níquel-Molibdênio (NiMo) suportado em alumina. O segundo reator também foi modelado como um leito fixo, porém com um catalisador de platina suportada em zeólita SAPO e alumina. É importante ressaltar que as condições operacionais dos dois reatores são parecidas. No entanto, temperaturas de operação abaixo de 300 °C não convertem totalmente os triglicerídeos em diesel verde e temperaturas acima de 360 °C aumentam a extensão das reações de craqueamento o que, conseqüentemente, provoca uma perda da qualidade do produto.

No que diz respeito aos processos de separação dos componentes, os autores utilizaram um conjunto de colunas, tambores de flash e unidade de lavagem para separar os diversos componentes produzidos nos reatores. Com isso foram obtidos GLP verde, nafta verde, querosene de aviação verde e diesel verde, sendo que as proporções de cada um podem variar de acordo com a necessidade do mercado alterando-se a condições de operação dos reatores, o que torna o processo como um todo bastante versátil.

Os autores também avaliaram a flexibilidade do processo em relação às variáveis operacionais dos reatores de hidrotreatamento e de isomerização. No primeiro reator há duas variáveis principais que afetam a conversão dos triglicerídeos em hidrocarbonetos. Caso haja uma queda na pressão de operação, a concentração de hidrogênio cairá no meio líquido e a conversão dos triglicerídeos também cairá. Já a temperatura do reator pode agir favorecendo o hidrotreatamento de alguns triglicerídeos insaturados ou desfavorecendo o de outros. Por isso, é necessário controlar este parâmetro de maneira que ele permaneça constante ao longo de todo o reator. Ainda assim, existem diversas possibilidades de operação do sistema para que se atinja conversões próximas a 100%.

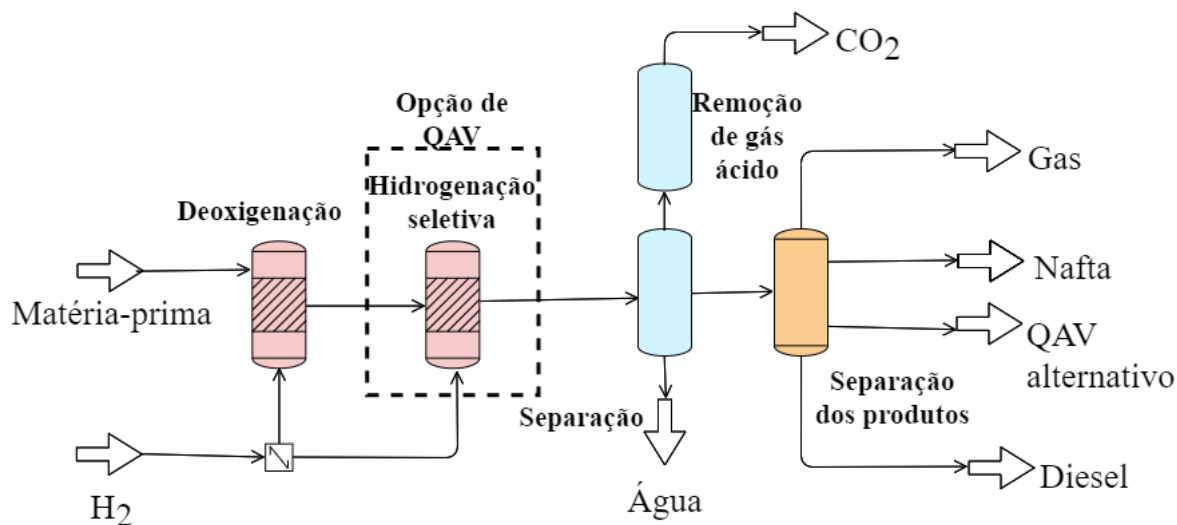
No segundo reator há outros parâmetros que podem interferir nos produtos finais, tais quais a temperatura, a pressão, a LHSV (*liquid hourly space velocity*, do inglês, que é a relação entre a vazão volumétrica, em horas, a 15°C e o volume do reator) e a razão molar H<sub>2</sub>/óleo. Por opção dos autores, focou-se apenas em avaliar os efeitos da temperatura, de modo que quanto maior for o valor desta variável, maior será o craqueamento da fração de diesel verde, chegando a um ponto (450 °C) no qual esta fração é completamente consumida. Como os produtos mais leves apresentam menores valores de mercado, maiores temperaturas neste reator se traduzem em menores lucros com os produtos obtidos.

Os autores também realizaram estudos de integração energética como maneira de reduzir os impactos ambientais gerados pela planta como um todo. Além disso, propuseram utilizar o próprio propano como fonte de hidrogênio para a planta através da reforma a vapor do mesmo. Assim, poderia ser produzido o suficiente para suprir 80% da demanda do hidrogênio requerido pela planta. Os outros 20% poderiam ser produzidos através da reforma a vapor do metano também produzido na planta.

Por fim, vale destacar que, assim como apresentado por Glisic *et al.* (2016), o preço da matéria-prima tem o maior peso nos custos operacionais numa planta de hidrotratamento.<sup>13</sup> Assim, encontrar outras matérias-primas que possam tornar o processo mais rentável é mandatório. Também se faz necessário que haja financiamento e políticas de incentivo aos biocombustíveis de modo a reduzir os riscos envolvidos em projetos desta natureza.

Chu *et al.* (2017) realizaram estudos acerca do hidrotratamento dos óleos de camelina, carinata e óleo de cozinha usado.<sup>58</sup> Diferentemente dos trabalhos anteriores citados, os autores priorizaram a produção de querosene de aviação no lugar do diesel verde, apesar da produção de ambos ocorrer simultaneamente quase a totalidade das vezes. Na Figura 12 tem-se o fluxograma de processo adaptado pelos autores para modelar a planta de hidrotratamento, o qual teve como base o processo Green Jet Fuel™ da empresa UOP.

Figura 12: Fluxograma de processo adaptado por Chu *et al.* (2017) sobre o processo patenteado pela UOP



Fonte: Chu *et al.* (2017).<sup>28</sup>

Como muitos dos dados utilizados neste trabalho são de propriedades industriais, eles não foram explicitados no trabalho publicado. Segundo os autores, o processo foi modelado em ASPEN Plus<sup>®</sup> exceto pelas reações e conversões, cujas modelagens foram realizadas em Microsoft Excel<sup>®</sup>.

As reações de hidrotratamento foram simuladas através do ASPEN Plus<sup>®</sup> através de um modelo de reator estequiométrico com temperatura de 400 °C e pressão de 92 bar, enquanto o reator de isomerização e craqueamento foi simulado através do Microsoft Excel<sup>®</sup>. Em relação a modelagem termodinâmica, foram utilizados os modelos NRTL e Peng-Robinson. Buscando reduzir o consumo de energia da planta, os autores propuseram a utilização do vapor a alta pressão e temperatura para produção de energia elétrica através de turbinas e utilizar os combustíveis gasosos produzidos para as caldeiras de geração de vapor.

É interessante notar que as distribuições de frações de combustíveis resultantes foram bastante similares entre si e isso se deve ao fato de que as três matérias-primas apresentam hidrocarbonetos com 18 átomos de carbono em maior proporção. Os autores destacam, entretanto, que óleos com propriedades químicas diferentes, como tamanho das cadeias carbônicas e número de insaturações influenciará diretamente na demanda de hidrogênio e nos rendimentos dos produtos. A matéria-prima também pode ser determinante do ponto de vista ambiental, visto que cada espécie vegetal apresenta um rendimento diferente. Logo, as emissões causadas pela cultura, principalmente pelo uso da terra, terão um peso muito grande no ciclo de vida destes biocombustíveis.

Vale ressaltar que são escassos os estudos voltados para a realidade brasileira. Além de ser um dos maiores produtores de soja a nível mundial, há outras fontes de triglicerídeos que podem ser estudadas para produção de biocombustíveis a partir da hidrogenação de óleos vegetais. Além disso, a pesquisa por combustíveis alternativos ao petróleo se faz necessária em um contexto de busca por maior sustentabilidade e menor dependência de combustíveis fósseis. Isto justifica, portanto, a necessidade de projetos de pesquisa voltados para esta área no Brasil.

## 4 METODOLOGIA

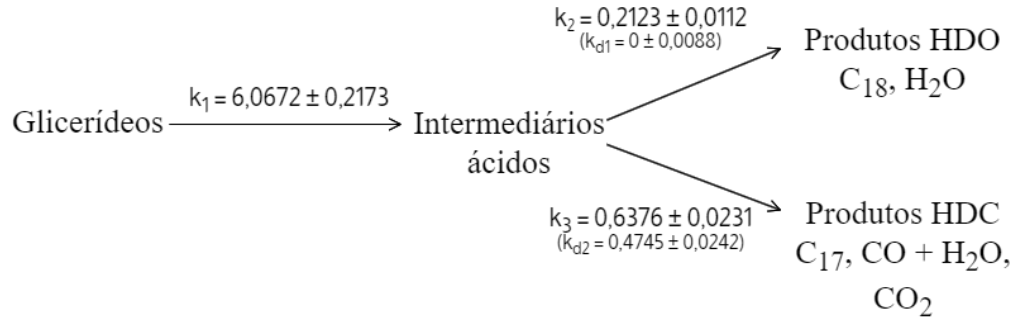
Diante dos trabalhos da literatura considerados como base para este estudo, foram propostas estratégias de simulação de uma planta de hidrotratamento de óleos vegetais. Inicialmente foram pensadas estratégias para regredir dados cinéticos das reações de hidrotratamento de óleos vegetais e gorduras encontrados na literatura e, desta etapa, surgiu o estudo cinético preliminar apresentado no subitem 4.1. No entanto, devido à escassez destes dados, o estudo cinético preliminar foi realizado apenas para uma matéria-prima (o óleo residual de cozinha) de forma que esta etapa justificou a escolha pelo foco em realizar as simulações estacionárias apresentadas no subitem 4.2.

### 4.1 ESTUDO CINÉTICO PRELIMINAR

Esta etapa preliminar teve como base o estudo realizado por Zhang *et al.* (2014), que propuseram um modelo cinético baseado na decomposição de glicerídeos de óleo residual de cozinha durante a desoxigenação em catalisador Cobalto-Molibdênio-Enxofre (CoMoS) não suportado.<sup>59</sup> A principal finalidade deste tipo de estudo foi entender o comportamento térmico das reações de hidrotratamento do óleo de cozinha residual. Sabendo das similaridades químicas entre as moléculas presentes entre os óleos vegetais, é possível extrapolar que as conclusões obtidas nesta etapa preliminar possam ser aplicadas aos demais óleos estudados.

A fim de modelar o seu sistema reacional, os autores utilizaram a abordagem pseudo-estacionária através das equações (1) a (6), nas quais  $C_g$  representa a concentração molar dos triglicerídeos totais,  $C_a$  é concentração molar dos intermediários ácidos graxos,  $CC_{18}$  e  $CC_{17}$  são as concentrações molares totais de hidrocarbonetos produzidos em HDO e HDC, respectivamente. Já os parâmetros  $a_1$  e  $a_2$  mostram as atividades catalíticas de HDO e HDC e são definidos como a razão de uma taxa de reação em  $t = 8h$  para a taxa de reação inicial em  $t = 0$ . Inicialmente não havia desativação dos catalisadores e, portanto,  $a_1$  e  $a_2$  foram iguais a 1, a concentração inicial de triglicerídeos era de 1 mol/L e não havia ácidos graxos ou hidrocarbonetos no reator. Já os valores de constantes cinéticas de reação estão ilustrados na Figura 13, as quais foram obtidas a uma temperatura de 375°C uma vez que nesta temperatura foi observada a conversão quase completa da matéria-prima.

Figura 13: Vias de reações simplificadas dos triglicerídeos e suas respectivas constantes de reação a 375 °C



Fonte: Zhang *et al.* (2014).<sup>59</sup>

Neste caso as reações de hidrotreatamento ocorrem de forma sequencial, sendo que os ácidos graxos são formados primeiro e, posteriormente, são transformados em hidrocarbonetos C17 e C18 por rotas de hidrodeoxigenação (HDO) e hidrodicarbonilação (HDC, sendo que esta engloba tanto as reações de decarbonilação e de descarboxilação). As constantes de taxa de reação para produtos HDO e HDC são indicadas como  $k_2$  e  $k_3$ , respectivamente. A desativação do catalisador é levada em consideração para as reações HDO e HDC com constantes de decaimento específicas indicadas como  $k_{d1}$  e  $k_{d2}$  (para a temperatura de 375 °C essas constantes assumiram os valores, respectivamente, de 0 e 0,475).<sup>59</sup>

$$\frac{dC_g}{dt} = -k_1 C_g^n \quad (1)$$

$$\frac{dC_a}{dt} = k_1 C_g^n - a_1 k_2 C_a - a_2 k_3 C_a \quad (2)$$

$$\frac{dC_{C_{18}}}{dt} = a_1 k_2 C_a \quad (3)$$

$$\frac{dC_{C_{17}}}{dt} = a_2 k_3 C_a \quad (4)$$

$$\frac{da_1}{dt} = -k_{d1} a_1^2 \quad (5)$$

$$\frac{da_2}{dt} = -k_{d2} a_2^2 \quad (6)$$

Esta etapa de estudo preliminar da cinética das reações foi realizada por meio de uma simulação computacional usando o software Matlab®, usando a função ode45 para a resolução das equações diferenciais ordinárias, cujo método matemático aplicado por esta função é baseado no método Runge-Kutta. Uma outra ferramenta utilizada nesta etapa foi o software Excel® 2016 para obtenção dos fatores pré-exponenciais e das energias de ativação para as reações ilustradas na Figura 13, o que possibilitou o estudo do comportamento térmico ao longo de uma faixa de temperatura que abranja as temperaturas típicas de operação dos reatores encontradas na literatura. Esta etapa foi realizada através de regressão linear dos dados apresentados por Zhang *et al.* (2014).

A partir desses resultados, foi criada uma rotina em Matlab® para avaliação da influência da temperatura ao final de 8 horas de batelada. Para isto foi considerado que a cinética de reação é válida para o intervalo de temperatura (entre 400 K e 600 K) e desconsiderando efeitos de desativação do catalisador. Esta última premissa foi tomada tendo em vista que os autores citam em seu trabalho os valores de cinética de desativação apenas para uma temperatura de 648 K

Um aspecto importante de avaliação de processos com múltiplas reações em paralelo é o estudo da seletividade, que é definida como a relação entre quantidade de reagente transformada em um produto de interesse e a quantidade de reagente transformada em subproduto. Neste estudo a seletividade global entre os produtos C18/C17 foi calculada através da Equação 7, em que  $C_{C18}$  representa a concentração final de C18,  $C_{C18}^0$  representa a concentração inicial de C18,  $C_{C17}$  representa a concentração final de C17 e  $C_{C17}^0$  representa a concentração inicial de C17.

$$S_{C18/C17} = \frac{(C_{C18} - C_{C18}^0)}{(C_{C17} - C_{C17}^0)} \quad (7)$$

Uma análise bastante comum nos trabalhos relacionados ao hidrotratamento de óleos vegetais é a avaliação da contribuição de cada rota de reação para a produção dos biocombustíveis. Esta análise é feita de forma percentual, seguindo as equações 8 e 9.

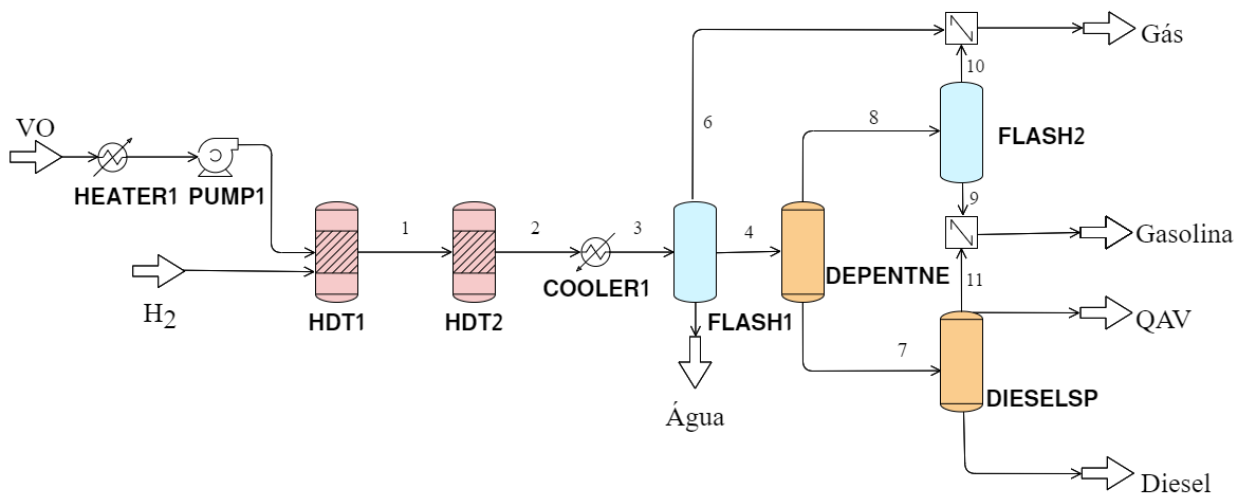
$$\text{HDO}(\%) = \left( \frac{\text{Gm}_{C18} + \text{Gm}_{C16}}{\text{Gm}_{C18} + \text{Gm}_{C17} + \text{Gm}_{C16} + \text{Gm}_{C15}} \right) \times 100 \quad (8)$$

$$DCO/DCO_x(\%) = \left( \frac{Gm_{C_{17}} + Gm_{15}}{Gm_{C_{18}} + Gm_{C_{17}} + Gm_{C_{16}} + Gm_{C_{15}}} \right) \times 100 \quad (9)$$

## 4.2 SIMULAÇÃO ESTACIONÁRIA

Para a simulação estacionária do processo de hidrotreatamento dos óleos vegetais foi usado o software ASPEN Plus v8.8<sup>®</sup> tendo como base o modelo estacionário proposto por Mederos-Nieto *et al.* (2019), uma vez que o modelo proposto por estes autores apresenta menor complexidade e, a partir dele, poderiam ser adicionadas outras operações unitárias ao processo de forma a melhorar o desempenho do processo, tais quais limpeza do gás ácido obtido como produto e implementação de refluxo de hidrogênio.<sup>56</sup> As condições de operação aplicadas pelos autores estão indicadas no Apêndice (Tabela A. 4). Na Figura 14 tem-se o fluxograma de processo proposto pelos autores adaptado para o cenário onde as fontes de triglicerídeos serão variadas.

Figura 14: Fluxograma de processo proposto para o hidrotreatamento de óleos vegetais



Fonte: Autoria própria

O processo é alimentado com uma corrente de óleo vegetal (VO) e uma corrente de hidrogênio puro (H2). Ambas as correntes apresentam temperatura e pressão estabelecidas de



acordo com as condições de operação dos reatores estequiométricos de fluxo contínuo (HDT-1 e HDT-2), cujas condições de operação são pressão de 50 bar e temperatura de 360 °C. No HDT-1 ocorrem as reações de hidrotreamento e a corrente de saída (corrente 1) é direcionada para o HDT-2, onde ocorrem as reações secundárias. Estas reações podem ser consultadas no Apêndice (Tabela A.1, Tabela A.2 e Tabela A.3) com seus devidos calores de reação padrão.

Em seguida, os produtos presentes na corrente 2 são direcionados para um resfriador onde sua temperatura é reduzida antes de ser enviada para o tambor de separação trifásico (FLASH-1), onde são separados gases (corrente 6), fase orgânica (corrente 4) e fase aquosa (Água). As etapas seguintes consistem em fracionar a fase orgânica nos produtos de interesse. A primeira coluna (DEPENTNE) tem a função de separar as frações de menor peso molecular (corrente 8), principalmente aquelas com menos de cinco carbonos, das frações mais pesadas (corrente 7), onde se encontram os principais produtos de interesse. A corrente obtida no topo da DEPENTNE é direcionada para um tambor de flash (FLASH-2) onde os gases ácidos, metano, propano, vapor de água e hidrogênio (corrente 10) são separados dos outros componentes na faixa de carbono da gasolina (corrente 9). Já corrente 7 é enviada para uma outra coluna de destilação (DIESELSP), onde são obtidos o diesel verde (corrente DIESEL) como produto de fundo e componentes mais leves, os quais são fracionados no condensador dessa coluna, obtendo-se uma corrente na faixa de carbono da gasolina (corrente 10) e outra corrente na faixa do QAV. Por fim, as correntes 9 e 11 são misturadas no MIXER1 obtendo a corrente Gasolina, enquanto as correntes 6 e 10, de gases, são misturadas no MIXER2 obtendo a corrente Gás.

#### 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CORRENTES

As correntes H2, cuja vazão mássica é de 4550,84 kg/h, e VO, cuja vazão mássica é de 100.000 kg/h, foram especificadas seguindo os valores especificados por Mederos-Nieto *et al.* (2019).<sup>56</sup> A corrente de hidrogênio é composta por este gás puro e a sua vazão molar pode ser alterada de acordo com o produto final que se queira obter.<sup>57</sup>

Em relação à corrente de óleo vegetal, sua composição variará de acordo com o óleo usado como matéria prima, que é o foco desta dissertação. Na Tabela 5 tem-se a composição dos óleos vegetais utilizados neste trabalho.

Tabela 5: Composição molar (%) dos óleos avaliados neste trabalho

Componente	Óleo de rícino <sup>a</sup>	Óleo de palma bruto <sup>b</sup>
Triestearina	0,90	-
Trioleína	2,10	43
Ácido oleico	0,90	-
Triricinoleína	93,50	-
Trilinoleína	2,60	12
Tripalmitina	-	45

Fonte: a) Mederos-Nieto *et al.* (2019)<sup>56</sup> e b) Guzman *et al.* (2010).<sup>63</sup>

A escolha destes óleos foi feita partindo de algumas premissas. O óleo de rícino não é um óleo comestível, o que evitaria disputas por esta matéria-prima entre a indústria alimentícia e energética e, conseqüentemente, o aumento do seu preço mercado. O óleo de palma, apesar de ser produzido em pequena escala em território nacional quando comparado aos países que mais produzem o insumo, apresenta um grande potencial de crescimento devido à legislação brasileira só permitir o seu cultivo em áreas já degradadas (o que favoreceria a recuperação das mesmas), o seu elevado rendimento por hectare plantado e desenvolvimento socio-econômico das regiões de plantio, principalmente aquelas localizadas na região Amazônica.<sup>60</sup>

#### 4.2.2 MODELO TERMODINÂMICO

Alguns modelos termodinâmicos podem ser aplicados na modelagem de sistemas de hidrotratamento de óleos vegetais. Mederos-Nieto *et al.* (2019), por exemplo, utilizaram o modelo UNIFAC Dortmund modificado, já que este é de uso simples, apresenta bom desempenho para sistemas assimétricos e é bastante flexível em relação a faixa de aplicabilidade.<sup>56</sup> No entanto, diversos autores sugerem utilizar os modelos de Peng-Robinson ou NRTL, apresentando bons resultados [15,55,57,58].

Desta forma, optou-se por utilizar o modelo Peng-Robinson já que este pode ser aplicado para misturas apolares ou moderadamente polares, sendo adequado para processamento de hidrocarbonetos em faixas de elevada temperatura e pressão, segundo a documentação do Aspen

Plus. Além disso, este pacote termodinâmico é capaz de prever o comportamento do equilíbrio líquido-vapor de triglicerídeos para as faixas de pressão operacionais.<sup>55</sup>

#### 4.2.3 MODIFICAÇÕES EM RELAÇÃO À LITERATURA

No modelo proposto por Mederos-Nieto *et al.* (2019), não foi relatada a especificação de algumas variáveis nos processos de separação através de colunas de separação, tais quais os pratos de alimentação das colunas e suas respectivas razões de refluxo.<sup>56</sup> Partindo disso, neste trabalho, para a coluna DIESELSP estas variáveis foram definidas conforme o trabalho de Cavalcanti *et al.* (2022), no qual a alimentação foi realizada no prato 12 e assumiu-se uma razão de refluxo de 0,8 (base molar).<sup>62</sup> Já para a coluna DEPENTNE admitiu-se que a alimentação foi realizada no prato 6. Inicialmente admitiu-se uma razão de refluxo de 6 (base molar), porém este parâmetro precisou ser ajustado nesta dissertação para cada óleo analisado ao longo do trabalho. Vale destacar que o escopo deste trabalho é não foi de otimizar o processo de hidrotratamento proposto por Mederos-Nieto *et al.* (2019), mas avaliar como o modelo proposto se comportaria diante de outras alimentações de óleos vegetais, o que gerou a necessidade de ajuste e experimentação dos parâmetros citados anteriormente, a fim de que a simulação das colunas de destilação pudesse convergir em cada um dos cenários avaliados.

Também foram adicionados um trocador de calor (HEATER1) e uma bomba (PUMP1), cuja função é garantir que os óleos vegetais em temperatura ambiente e pressão atmosférica sejam alimentados em estado líquido no reator e nas condições de processo.<sup>61</sup> Estes equipamentos foram especificados conforme as tabelas Tabela A. 5, Tabela A. 7 e Tabela A. 9 presentes no Apêndice.

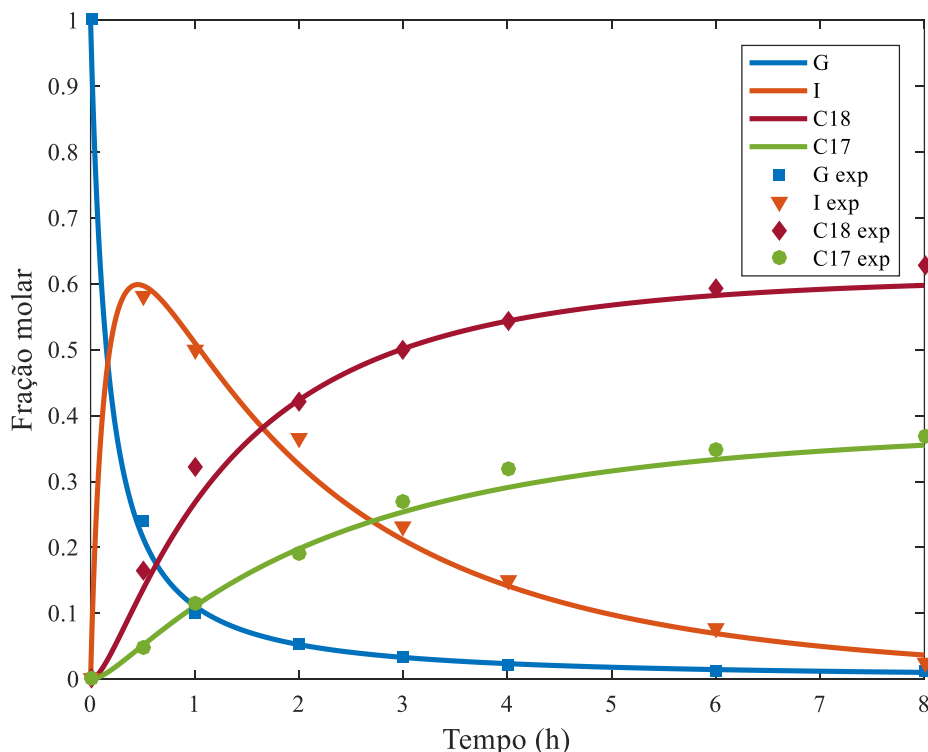
O cálculo das propriedades físico químicas foi realizado através de modelos embutidos no simulador, no qual foram solicitadas as seguintes propriedades: *Cetane index (D976, method 1) for a petroleum mixture, Cloud point (method 1) for petroleum mixture, Specific gravity for a petroleum mixture, Net heating value e Mass fraction of oxygen atoms* (em tradução livre: número de cetano para misturas de petróleo (D976, método 1), ponto de névoa para misturas de petróleo (método 1), gravidade específica para mistura de petróleo, poder calorífico líquido e fração mássica de átomos de oxigênio, respectivamente).

## 5 RESULTADOS

### 5.1 ESTUDO CINÉTICO PRELIMINAR

Na Figura 15 estão representados os resultados da simulação em Matlab<sup>®</sup> para o processo de HVO a partir de óleo de cozinha usado. É interessante notar que o comportamento da simulação foi bastante similar àquele observado tanto através dos experimentos da literatura quanto nas simulações dos mesmos autores por meio do método de Runge-Kutta, demonstrando que o modelo proposto pelos autores é replicável ainda que sejam utilizados outros métodos para resolução do sistema de equações diferenciais. Para realizar uma comparação quantitativa entre os métodos, os dados referentes aos resultados obtidos por Zhang et al. (2014) foram extraídos com o auxílio da ferramenta graphreader.com (<http://www.graphreader.com/>).

Figura 15: Simulação realizada no Matlab<sup>®</sup> neste trabalho



A curva G representa a fração molar dos triglicerídeos, a curva I representa a fração molar dos ácidos graxos intermediários e as curvas C18 e C17 representam as frações molares do octadecano e do heptadecano, respectivamente. Já os pontos G exp, I exp, C18 exp e C17 exp representam, respectivamente, as frações molares experimentais dos triglicerídeos, dos ácidos graxos intermediários, C18 e C17 obtidos por Zhang *et al.* (2014).

Fonte: Autoria própria.

Um ponto de convergência entre os resultados apresentados pelos autores e os resultados obtidos através da simulação em Matlab<sup>®</sup> é a desativação do catalisador ao final das 8 horas de batelada. Os autores indicam que ao final da avaliação, a desativação chegou aos 80%, enquanto foi observada uma redução da atividade do catalisador em 79,15%, uma variação percentual em torno de 1%.

Vale ressaltar que a metodologia de hidrogenação estudada por Zhang *et al.* (2014) é bastante interessante do ponto de vista operacional e também pode ser destacada do ponto de vista ambiental.<sup>59</sup>

Outro tema tratado por Zhang *et al.* (2014) foi a influência da temperatura em torno das cinéticas de hidroxidação e descarboxilação.<sup>59</sup> A partir dos resultados apresentados pelos autores, foi possível, com o auxílio do software Excel<sup>®</sup> 2016, calcular tanto os fatores pré-exponenciais, quanto as energias de ativação para cada uma das reações apresentadas na Figura 13. É interessante notar que os valores obtidos através dessa metodologia (representados na Tabela 6) apresentam coeficientes de correlação bem próximos a 1, indicando que os experimentos foram bem conduzidos e que os resultados se adequam à Lei de Arrhenius.

Tabela 6: Parâmetros cinéticos para as reações de hidroxidação e descarboxilação

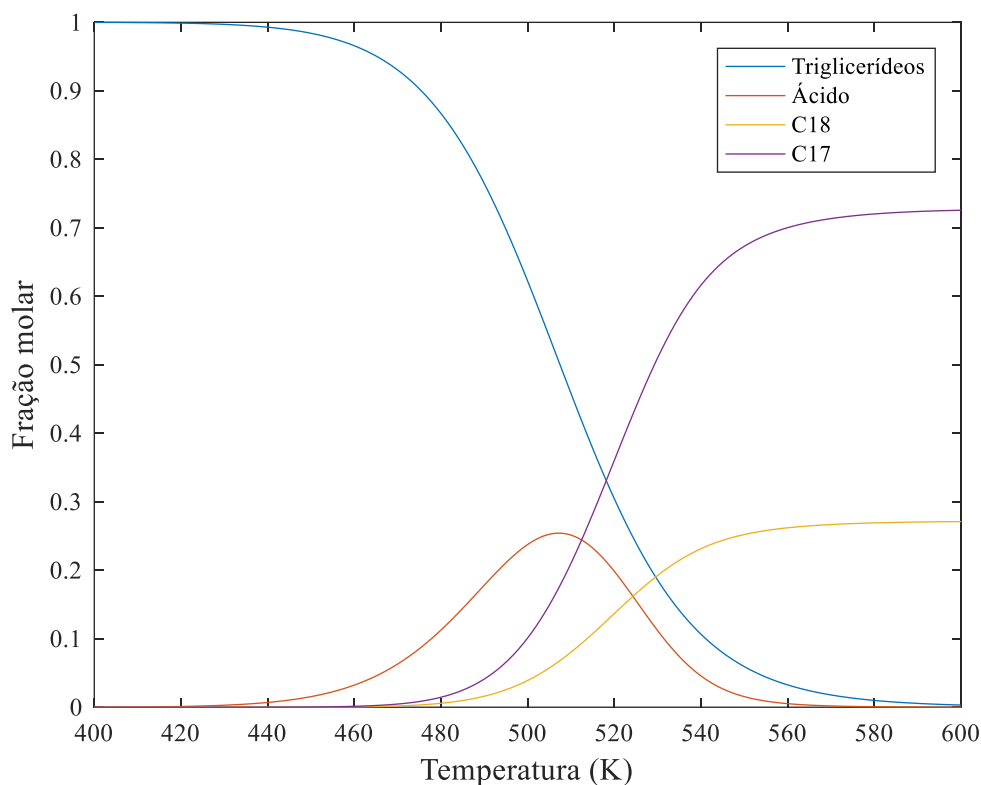
	$k_0$ (1/h)	E (J/mol)	$R^2$
$k_1$	6.59E+10	1.26E+05	0.9997
$k_2$	2.37E+06	8.77E+04	0.9896
$k_3$	1.08E+07	9.00E+04	0.9906

Fonte: Zhang *et al.* (2014).<sup>59</sup>

Na Figura 16 está representada a composição do produto obtida variando a temperatura entre 400 K e 600 K. É interessante notar que a conversão dos triglicerídeos em seus ácidos graxos é observada a partir de 440 K, aproximadamente, enquanto as reações de HDO e HDC só começam a ter papel relevante a partir de 480 K. Levando em conta esses valores, pode-se alterar a temperatura de operação do reator de modo a obter produtos diferenciados, a fim de garantir menores riscos para a operação da biorrefinaria. Nesse artigo, não foram levantados dados da influência da temperatura na cinética de formação do aldeído e álcool intermediário, nem do hidrocrackamento das frações C17 e C18, as quais podem ter elevado valor de mercado e

representariam alternativas interessantes no projeto de processos que o uso de óleo de cozinha usado poderia apresentar.

Figura 16: Influência da temperatura na hidrogenação do óleo de cozinha usado

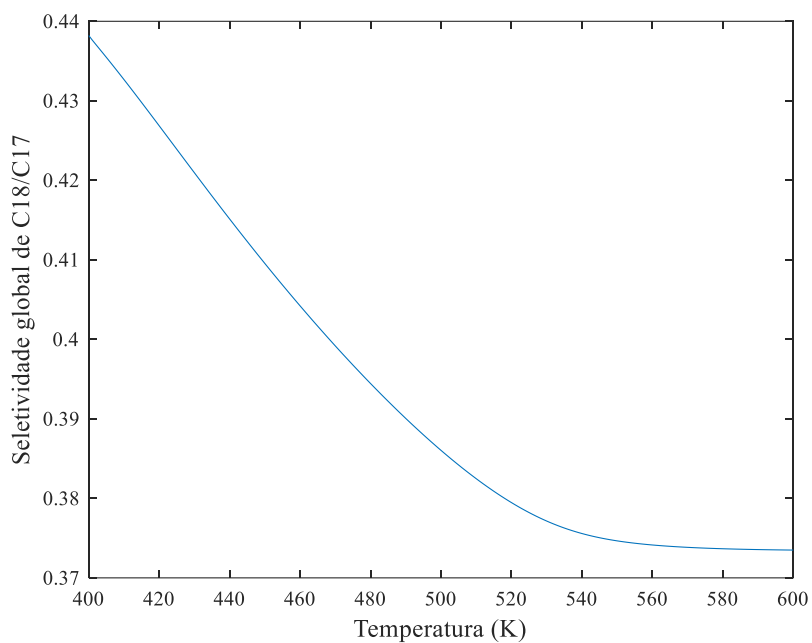


Fonte: Autoria própria.

Através do estudo da seletividade do processo ao longo de uma faixa de temperatura observou-se que o aumento da temperatura estimula a formação de hidrocarbonetos C17 e, conseqüentemente, o processo de hidroxigenação (HDC) é priorizado, conforme demonstrado na Figura 17. Ao longo do artigo de Zhang *et al.* (2014) discute-se também outras reações posteriores que podem acontecer, como a quebra de ligação e formação de C-C que se dá devido à alta temperatura da reação, indicando uma reação de ciclização.<sup>59</sup>

Fazer uma análise da seletividade é importante para que haja um controle de temperatura de acordo com o produto final requerido e a qualidade do mesmo.

Figura 17: Seletividade (C18/C17) em função da temperatura



Fonte: Autoria própria.

A partir deste estudo foi possível observar que a aproximação de modelo pseudo-estacionário é válida para sistema de hidrocessamento de óleos vegetais e pode ser uma alternativa para modelar esse tipo de sistema através do ASPEN Plus. De forma geral os resultados deste estudo preliminar foram bastante satisfatórios e foram capazes de validar as premissas da literatura.

## 5.2 SIMULAÇÃO ESTACIONÁRIA

O primeiro óleo vegetal estudado neste trabalho foi o óleo de rícino. De forma geral, muitos triglicerídeos não estão catalogados nas bases de dado do ASPEN Plus v8.8<sup>®</sup>. Na Tabela 7 estão representadas algumas propriedades físico-químicas para a triestearina, a triricinoleína e a trilinoleína. Estas propriedades foram fornecidas para o simulador de modo que estes compostos pudessem ser adicionados ao modelo como pseudocomponentes.<sup>56</sup>

Tabela 7: Propriedades físico-químicas dos triglicerídeos presentes no óleo de rícino

Composto	MM	$\rho$	NBP	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	V <sub>c</sub>	$\omega$
Triestearina	891,5	0,9342	552,4	671,9	328,4	3,290	1,737
Tricinoleína	933,4	0,9622	569,0	691,0	336,0	3,272	2,542
Trilinoleína	879,4	0,9265	547,8	669,6	322,0	3,210	4,599

MM = massa molecular [g/mol],  $\rho$  = massa específica [g/cm<sup>3</sup>], NBP = Normal Boiling Point [°C], T<sub>c</sub> = temperatura crítica [°C], P<sub>c</sub> = pressão crítica [kPa], V<sub>c</sub> = volume molar crítico [cm<sup>3</sup>/mol] e  $\omega$  = fator acêntrico. Fonte: Mederos-Nieto *et al.* (2019).<sup>56</sup>

A partir destes dados foi possível realizar a simulação para a alimentação com óleo de rícino e seus resultados são apresentados de maneira detalhada no Apêndice (Tabela A. 6). De forma geral, os principais combustíveis a serem obtidos são o diesel verde e o QAV alternativo, devido principalmente ao seu maior valor de mercado. Assim foi possível observar a completa remoção de oxigênio das moléculas para estas frações. No total produz-se 104.550 kg/h de produtos, distribuídos conforme apresentado na Figura 18. Vale ressaltar que no cenário avaliado tem-se maior produção do diesel verde, uma vez que as reações de craqueamento e isomerização não foram completamente inseridas ao modelo. Assim, é observada uma produção de biocombustível de aviação em torno de 1.048 kg/h, enquanto foram produzidos 72.076 kg/h de diesel verde, equivalendo a de 0,720 kg diesel/ kg óleo alimentado. Usando o trabalho de Mederos-Nieto *et al.* (2019) como base, observou-se uma produção de diesel verde cerca de 7% maior para cada quilograma de óleo de rícino alimentado do que a observada pelos autores (de 0,673 kg diesel/ kg óleo alimentado), o que pode ser justificado por fatores como a recuperação de componentes mais leves (C8 a C12) nas frações de gasolina e QAV alternativo. Além disso aspectos da simulação como o pacote termodinâmico e os parâmetros arbitrados nas colunas de destilação podem ter afetado na distribuição das frações de produtos. Já Silva e de Andrade (2021) obtiveram, em média para todos os óleos avaliados, cerca de 0,850 kg diesel/ kg óleo alimentado, um valor aproximadamente 15% maior do que os resultados encontrados neste estudo, entretanto não foram levados em reações de craqueamento dos hidrocarbonetos mais pesados.

O mesmo modelo de hidrotratamento foi aplicado para óleo de palma, cuja composição está explicitada na Tabela 5, com base no trabalho de Guzman *et al.* (2010).<sup>63</sup> Os dois óleos estudados apresentam diferenças significativas em suas composições. Enquanto no óleo de rícino

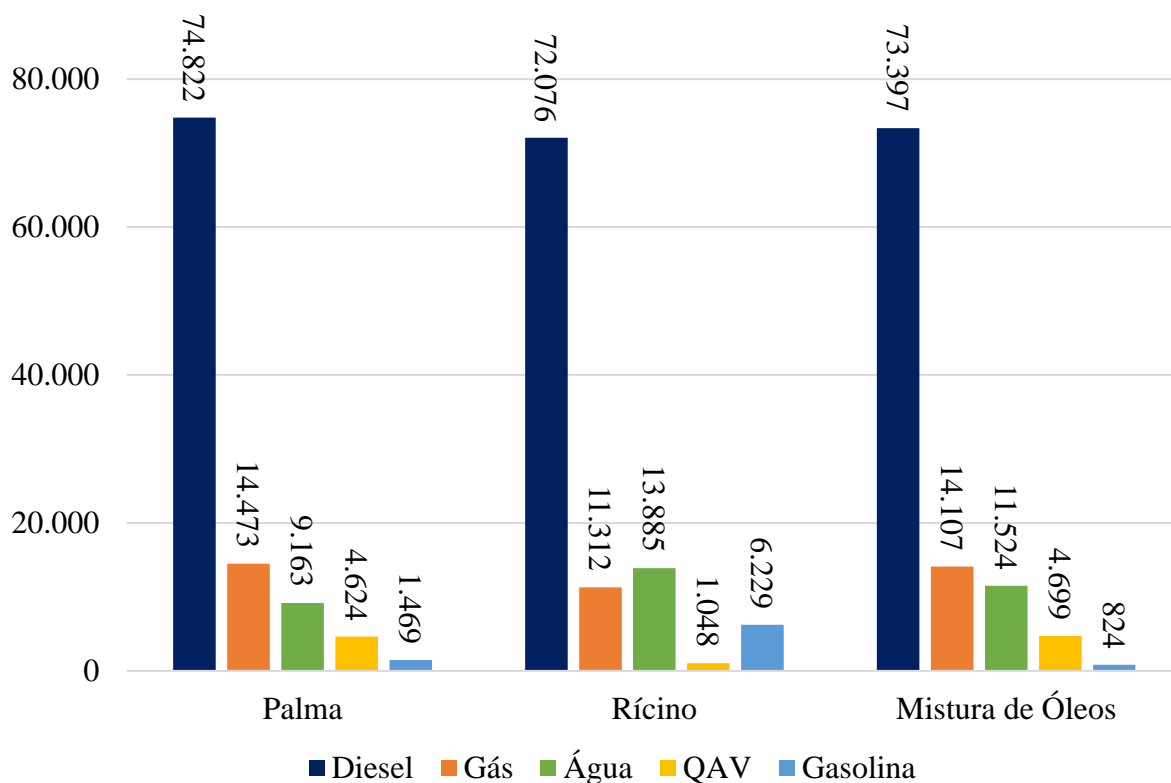


se destaca a presença do triricinoleína, no óleo de palma este triglicerídeo não está presente, porém vale destacar a presença da tripalmitina. Isso impacta significativamente nas reações secundárias que ocorrem no reator HDT-2, já que haverá moléculas de pentadecano e hexadecano cujos craqueamentos não foram modelados anteriormente. Sem esses balanços reacionais, o modelo não representará a realidade de forma satisfatória.

No Apêndice (Tabela A. 8) tem-se representadas as composição das correntes de saída do processo de hidrotratamento do óleo de palma. Na Figura 18 pode-se observar que, assim como ocorreu para o óleo de rícino, obtém-se uma fração de QAV alternativo menor do que o esperado em uma planta industrial, em torno de 4.624 kg/h. Em uma planta industrial voltada para a produção de biocombustível de aviação, há tecnologias voltadas para o craqueamento e isomerização de hidrocarbonetos na faixa do diesel verde e estas tecnologias não foram incluídas neste trabalho. Com isto, a proporção de QAV alternativo produzido nestas plantas é maior do que o observado neste estudo em detrimento da produção de combustíveis mais pesados.

Por fim, foi avaliado um cenário no qual a alimentação seria composta por 50% em massa de cada um dos óleos estudados anteriormente, e pode-se observar uma produção um pouco maior de QAV alternativo do que nos cenários anteriores. Isso se deveu à presença de octano nesta fração de combustível, proveniente justamente da reação de hidrocraqueamento do n-octadecano derivado do hidrotratamento do óleo de palma. As composições das correntes de saída deste cenário está explicitada no Apêndice (Tabela A. 10).

Figura 18: Produção de combustíveis para cada matéria-prima, em quilogramas por hora



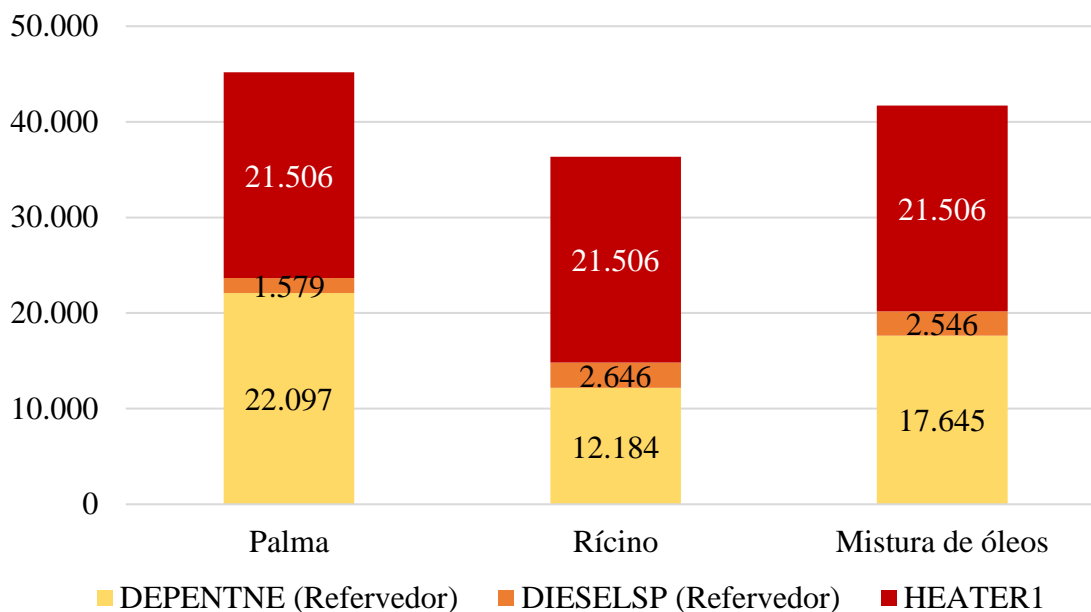
Fonte: Autoria própria.

Nas Figura 19 e Figura 20 estão ilustrados os consumos de utilidades para aquecimento e resfriamento, respectivamente, para os processos simulados. Para o cenário no qual teve o óleo de rícino como matéria-prima foram consumidos cerca de 36,3 MW de energia para aquecimento, foram retirados do sistema cerca de 65,1 MW de energia através de resfriamento. Já para o óleo de palma e para a mistura de óleos foram consumidos, respectivamente, 45,2 MW e 41,7 MW de energia para aquecimento. Por outro lado, foram retirados do sistema cerca de 53,3 MW e 59,9 MW de energia através de resfriamento para os cenários alimentados com óleo de palma e com a mistura de óleos, respectivamente. Em relação ao consumo energético das bombas pode-se observar valores médios de 245 kW de energia elétrica, uma vez que estes equipamentos estão bombeando óleos com propriedades físico-químicas e em condições termodinâmicas bastante semelhantes.

Dado que a reação de hidrogenação tem um caráter exotérmico, há um potencial de aproveitar a energia gerada nos reatores em outros equipamentos de aquecimento presentes no processo por meio de integração energética, porém esta avaliação não foi realizada neste trabalho.

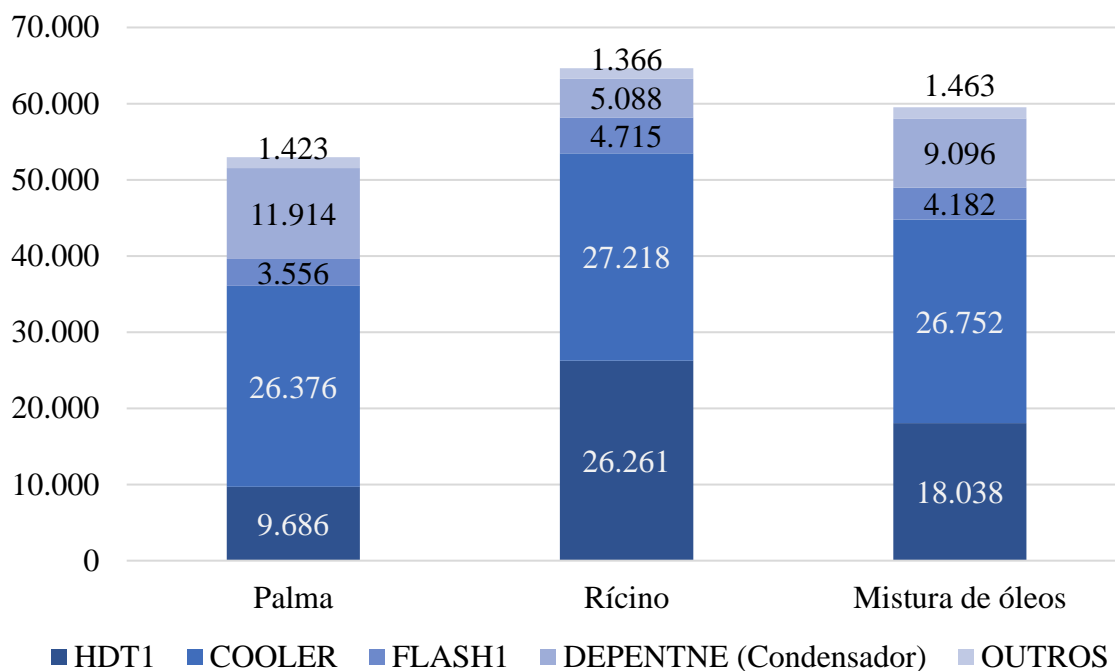
Dados da literatura relacionados ao consumo de energia de plantas corroboram o consumo de utilidades encontrados neste trabalho, seja na forma de calor ou de resfriamento. Por exemplo, o trabalho de Fernández-Villamil e Paniagua (2018) reporta um consumo de energia na forma de calor de 0,48 kW/ kg de óleo vegetal processado. Já em relação ao resfriamento foi observado um valor de 0,75 kW/ kg de óleo vegetal processado. No presente trabalho foram obtidos valores médios de 0,41 kW/ kg de óleo vegetal processado para aquecimento e de 0,59 kW/ kg de óleo vegetal processado para resfriamento. No entanto, no trabalho referenciado há um consumo maior de energia devido à aplicação de uma unidade de amina para retirada de contaminantes no reciclo de hidrogênio.

Figura 19: Consumo de energia para aquecimento para cada matéria-prima, em quilowatt



Fonte: Autoria própria.

Figura 20: Consumo de energia para resfriamento para cada matéria-prima, em quilowatt



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 8 tem-se os resultados tanto para o estudo de Mederos-Nieto *et al.* (2019) quanto para os óleos simulados neste trabalho.<sup>56</sup> É possível observar que os três processos apresentam uma maior proporção de hidrocarbonetos produzidos pela rota HDO do que pelas rotas DCO/DCOx. Além disso, os resultados deste trabalho são bastante similares àqueles reportados em Mederos-Nieto *et al.* (2019).<sup>56</sup>

Tabela 8: Análise das rotas de remoção de oxigênio

	Óleo de rícino (referência)*	Óleo de rícino	Óleo de palma	Mistura de óleos
HDO (%)	71	71,18	71,24	71,21
DCO/DCOx (%)	29	28,82	28,76	28,79

\* Fonte: Mederos-Nieto *et al.* (2019).<sup>56</sup>

Um aspecto importante a ser levado em consideração em torno dos processos de hidrotreatamento de óleos vegetais é o consumo de hidrogênio, já que esta variável pode ter impactos sobre os custos e sobre as emissões de gases do efeito estufa associados ao processo. Tendo isso em vista, foi realizada uma análise de sensibilidade para avaliação desta variável, usando como matéria-prima o óleo de palma. Foram avaliados três pontos nos quais houve um incremento de 5% na porcentagem de tripalmitina em relação à composição inicial do óleo apresentada na Tabela 5. Desta maneira foram obtidas as composições molares normalizadas apresentadas na Tabela 9.

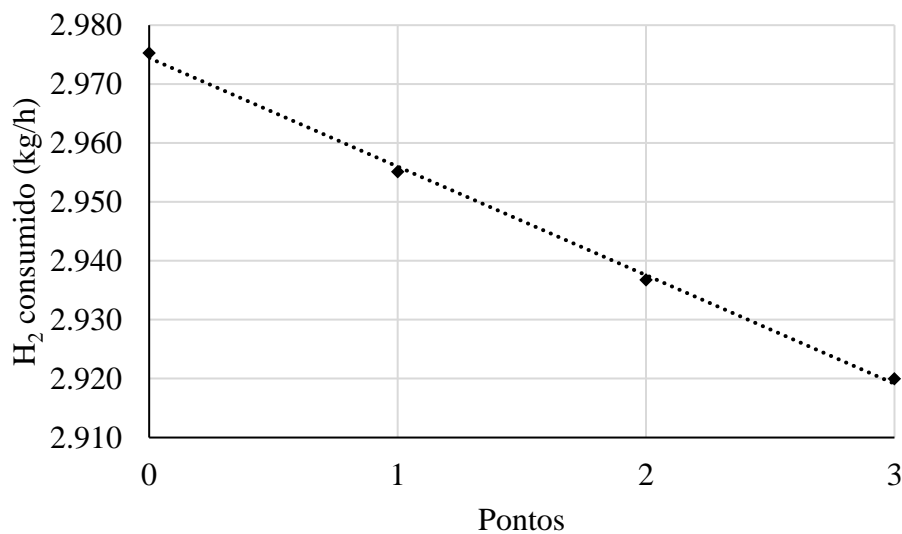
Tabela 9: Pontos usados na análise de sensibilidade

Caso	Trioleína	Trilinoleína	Tripalmitina
Base	0,4500	0,1200	0,4300
1	0,4286	0,1143	0,4571
2	0,4091	0,1091	0,4818
3	0,3913	0,1043	0,5043

Fonte: Autoria própria.

A partir desta análise foi possível observar que o aumento na proporção de triglicerídeos saturados no processo levou a um menor consumo de hidrogênio nos reatores, conforme apresentado na Figura 21. O consumo de hidrogênio foi calculado a partir diferença entre a vazão mássica de hidrogênio fresco alimentada aos reatores (4550,84 kg/h) e a vazão mássica de hidrogênio obtida na corrente efluente do reator HDT2 (corrente 2 da Figura 14). Esse cálculo foi realizado partindo da premissa que a vazão inicial de hidrogênio fresco é constante em todas as simulações e está em excesso em relação à quantidade de óleo alimentada ao processo. Óleos que apresentem mais triglicerídeos insaturados em sua composição consumirão mais hidrogênio no processo, já que se utiliza este reagente para saturar estas moléculas. Portanto, é indicado utilizar óleos vegetais que mais moléculas saturadas em sua composição em processos de HVO de modo a reduzir os custos e emissões de gases do efeito estufa.

Figura 21: Análise de sensibilidade para o consumo de hidrogênio



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 10 estão representadas algumas propriedades do QAV alternativo obtido. Daqui vale destacar o ponto de névoa obtido para os cenários envolvendo o óleo de rícino, uma vez que esta propriedade ficou dentro dos limites de segurança regulamentados. Já no cenário do óleo de palma, pode-se observar que o ponto de névoa ficou bem próximo do limite de  $-40^{\circ}\text{C}$ , necessitando, portanto, de pouca adequação.

Um fato importante a ser levado em conta tanto para o combustível de aviação, quanto para o diesel de segunda geração produzidos neste trabalho é a ausência de oxigênio em sua composição. Isso garante uma maior estabilidade à oxidação para estes produtos e, em especial para o caso específico do produto voltado para a aviação, a ausência deste heteroátomo é essencial, uma vez que o oxigênio pode possibilitar a solubilização de água no sistema. Como consequência disso podem ser formados cristais de gelo dentro do sistema de distribuição de combustível das aeronaves e causar falhas.

Tabela 10: Propriedades físico-químicas do QAV produzido (25°C e 1 atm)

Propriedades	Óleo de rícino	Óleo de palma	Mistura de óleos	Especificações da ANP
Nº cetano	65,5	68,3	65,3	
Ponto de névoa (°C)	-64,6	-37,68	-62,60	-40
Massa específica	0,727	0,750	0,729	0,725-0,796
Poder calorífico líquido (MJ/kg)	44,2	44,0	44,23	42,8
% mássico de oxigênio	0	0	0	

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 11 tem-se algumas das principais propriedades físico-químicas para o diesel verde obtido. É possível observar que as propriedades dos combustíveis obtidos calculadas pelos modelos presentes no ASPEN Plus v8.8<sup>®</sup> excedem as expectativas em relação ao que é requerido pela regulamentação brasileira (Tabela 3) em relação ao número de cetano e à massa específica do combustível. Além disso o poder calorífico líquido apresentado em todos os casos está de acordo com aqueles encontrado na literatura para o diesel de segunda geração.<sup>1,14</sup> Vale destacar que o ponto de névoa destes combustíveis pode representar um problema quando comercializados em regiões mais frias do país como a região Sul, visto que em temperaturas em torno de 0°C este combustível pode ocasionar o entupimento de filtro e, conseqüentemente, mau funcionamento dos motores. Quando comparados aos combustíveis obtidos por Silva e de Andrade (2021), pode-se observar uma similaridade em relação à média de número de cetano (em torno de 85).<sup>57</sup> Entretanto, vale destacar que houve uma discrepância grande entre os valores desta propriedade observada para o biocombustível obtido através do óleo de palma. Enquanto neste trabalho foi obtido um número de cetano de 80,6, as autoras obtiveram um combustível com 95. Afim de melhorar estas propriedades, sugere-se um melhor desenvolvimento dos modelos do reator de isomerização e craqueamento.

Tabela 11: Propriedades físico-químicas do Diesel verde produzido (25°C e 1 atm)

Propriedades	Óleo de rícino	Óleo de palma	Mistura de óleos	Especificações da ANP
Nº cetano	82,1	80,6	81,5	51
Ponto de névoa (°C)	0,46	-0,08	0,79	-
Massa específica	0,778	0,778	0,779	0,761-0,806
Poder calorífico líquido (MJ/kg)	43,9	43,9	43,9	-
% mássico de oxigênio	0	0	0	-

Fonte: Autoria própria.



## 6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados ao longo deste trabalho foi possível concluir que o processo de hidrotratamento de óleos vegetais é um processo cuja maturidade tecnológica pode possibilitar a produção de combustíveis com propriedades similares ou até superiores às aquelas encontradas em combustíveis derivados de petróleo. Entretanto, se faz necessário avaliar os aspectos econômico e ambiental deste processo para os óleos estudados para fins de aplicação industrial, uma vez que variáveis como matéria-prima vegetal e fonte de hidrogênio são fundamentais sobre estes aspectos.

Tanto este trabalho, quanto outros encontrados na literatura mostram que este processo pode ser flexível em relação aos produtos que podem ser obtidos alterando-se algumas variáveis operacionais ou adicionando etapas como a isomerização e o craqueamento dos hidrocarbonetos resultantes para melhorar a qualidade do produto final. Por exemplo, alterando-se a temperatura na qual ocorrem as reações de hidrotratamento foi possível alterar a seletividade entre as rotas HDO e DCO/DCO<sub>x</sub>, o que pode reduzir o consumo de hidrogênio em detrimento de uma perda de eficiência de carbono.

Foi possível concluir também que os indicadores de consumo de utilidades de 0,41 kW/kg de óleo vegetal processado para aquecimento e de 0,59 kW/kg de óleo vegetal processado para resfriamento estão de acordo com resultados encontrados na literatura, porém é necessário adicionar etapas adicionais ao modelo proposto neste trabalho como a adição de uma unidade de absorção para captura de CO<sub>2</sub>. Com isso será possível realizar o reciclo do hidrogênio não reagido, conforme é feito em unidades industriais reais.

Vale destacar que dentre os casos estudados, o óleo de palma foi aquele responsável pelo maior rendimento em QAV alternativo, principal produto de interesse deste trabalho, apresentando uma produção de 4.623,8 kg/h para cada 100.000,0 kg/h de óleo processado, além de 74.821,8 de diesel verde.

## **7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

Seguem abaixo algumas sugestões para a expansão e melhoria deste trabalho:

- Aprimorar o modelo de simulação em andamento, incluindo reações de craqueamento, isomerização e reciclo do hidrogênio em excesso;
- Avaliar outros potenciais óleos de interesse produzidos no Brasil de modo a diversificar as matérias-primas para o processo;
- Avaliar os impactos ambientais do processo construído neste trabalho através de técnicas de Análise de Ciclo de vida;
- Realizar o estudo de viabilidade econômica do processo, incluindo custos operacionais e fixos.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\*<sup>1</sup>

1. AMIN, A. Review of diesel production from renewable resources: Catalysis, process kinetics and technologies. **Ain Shams Engineering Journal**, v.10, n.4, p.821-839, 2019.
2. ZEMAN, P., HÖNIG, V., KOTEK M., TÁBORSKÝ, J., OBERGRUBER, M., MAŘÍK, J., HARTOVÁ, V., PECHOUT M. Hydrotreated Vegetable Oil as a Fuel from Waste Materials. **Catalysts**, v.9, n.4, p.337, 2019.
3. DEANE, J. P., PYE, S. Europe's ambition for biofuels in aviation - A strategic review of challenges and opportunities. **Energy Strategy Reviews**, v.20, p.1-5, 2018.
4. CO2 Emissions from Fuel Combustion 2019: An essential tool for analysts and policy makers. International Energy Agency, out. 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-from-fuel-combustion-2019>. Acesso em: 11 mai. 2020.
5. RITCHIE, H., ROSER, M., ROSADO, O. CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions". Published online at OurWorldInData.org, 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions>. Acesso em: 8 mai. 2020.
6. IATA. Zero emissão líquida de carbono até 2050, Press Release, n.66, p.1-4, 2021.
7. NEXBTL renewable diesel plays a significant role in the implementation of California's Climate Plan. NESTE, 15 abr. 2015. Disponível em: <https://www.neste.com/nexbtl-renewable-diesel-plays-significant-role-implementation-california%E2%80%99s-climate-plan>. Acesso em: 8 mai. 2020.
8. Department of Energy's Bioenergy Technologies Office (BETO). Alternative Aviation Fuels: Overview of Challenges, Opportunities, and Next Steps. Estados Unidos da América, 2017.
9. WANG, Z., KAMALI, F. P., OSSEWEIJER, P., POSADA, J. A. Socioeconomic effects of aviation biofuel production in Brazil: A scenarios-based Input-Output analysis. **Journal of Cleaner Production**, v.230, n.1, p.1036-1050, 2019.
10. CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, **Energy Conversion and Management**, v.51, p. 1412-1421, 2010.

---

<sup>1</sup> De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

11. GUTIÉRREZ-ANTONIO, C., ROMERO-IZQUIERDO, A.G., GÓMEZ-CASTRO, F.I., HERNÁNDEZ, S., **Production Processes of Renewable Aviation Fuel**, Amsterdam: Elsevier, 2021.
12. GUTIÉRREZ-ANTONIO, C., ROMERO-IZQUIERDO, A.G., GÓMEZ-CASTRO, F.I., HERNÁNDEZ, S., BRIONES-RAMÍREZ, A., Simultaneous energy integration and intensification of the hydrotreating process to produce biojet fuel from *Jatropha curcas*. **Chem. Eng. Process. Process Intensif.**, v.110, p.134-145, 2016.
13. GLISIC, S. B., ORLOVIĆ, A. M. Review of biodiesel synthesis from waste oil under elevated pressure and temperature: Phase equilibrium, reaction kinetics, process design and techno-economic study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.31, p.708–725, 2014.
14. VÁSQUEZ, M. C., SILVA, E. E., CASTILLO, E. F. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. **Biomass and Bioenergy**, v.105, p.197-206, 2017.
15. IVANCIC, J. What's the Difference between Biodiesel and Renewable (Green) Diesel? **Advanced Biofuels USA**, Frederick, MD, p.1-73, jun. 2020.
16. U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, Clean Cities Alternative Fuel Price Report (AFPR), Estados Unidos da América, out. 2023.
17. FERNÁNDEZ-VILLAMIL, J. M., PANIAGUA, A. H. DE M., Preliminary design of the green diesel production process by hydrotreatment of vegetable oils, **EURECHA: Student Contest Problem**, p.1-15, 2018.
18. International Air Transport Association, (2015). <https://www.iata.org/en/pressroom/2015-press-releases/2015-11-26-01/> . Acesso em: 4 fev. 2022.
19. ANP. Resolução 778, de 5 de abril de 2019. Estabelece as especificações do querosene de aviação, querosenes de aviação alternativos e do querosene de aviação C, bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializam esses produtos em território nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, seção1, p.40-44, 8 abr. 2019.
20. ANP. Resolução 779, de 5 de abril de 2019. Altera a Resolução ANP nº 17, de 26 de julho de 2006; e a Resolução ANP nº 18, de 26 de julho de 2006, para atualizar as definições de querosene de aviação C (QAV-C) e querosene de aviação alternativo e vedar a importação de QAV-C. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n.67, seção1, p.40-44, 8 abr. 2019.

21. ANP. Resolução 842, de 14 de maio de 2021. Estabelece a especificação do diesel verde, bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que o comercializem em território nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n.91, seção1, p.65-66, 17 mai. 2021.
22. Biometano. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2020). <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biometano/biometano>. Acesso em: 19 fev. 2022.
23. ANP inicia consulta sobre diesel verde. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2020). [https://www.gov.br/anp/pt-br/canais\\_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/anp-inicia-consulta-sobre-diesel-verde](https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/anp-inicia-consulta-sobre-diesel-verde). Acesso em: 19 fev. 2022.
24. Biodiesel. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2020). <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/apresentacao>. Acesso em: 19 fev. 2022.
25. Combustíveis de aviação. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2020). <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/combustiveis-de-aviacao>. Acesso em: 19 fev. 2022.
26. WANG, W.-C., TAO, L., MARKHAM, J., ZHANG, Y., TAN, E., BATAN, L., WARNER, E., BIDDY, M. Review of Biojet Fuel Conversion Technologies, **National Renewable Energy Laboratory**, p.1-106, 2016.
27. XU, J., LONG, F., JIANG, J., LI, F., ZHAI, Q., WANG, F., LIU, P., LI, J. Integrated catalytic conversion of waste triglycerides to liquid hydrocarbons for aviation biofuels. **Journal of Cleaner Production**, v.222, p.784-792,2019.
28. CHU, P. L., VANDERGHEM, C., MACLEAN, H. L., SAVILLE, B. A. Financial analysis and risk assessment of hydroprocessed renewable jet fuel production from camelina, carinata and used cooking oil. **Applied Energy**, n.198, p.401-409, 2017.
29. Neste's role in sustainable aviation. Disponível em: <https://www.neste.com/products/all-products/neste-my-sustainable-aviation-fuel>. Acesso em: 14 mar. 2022.

30. SCALDAFERRI, C. A., PASA, V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. **Fuel**, v.245, p.458-466, 2019.
31. Honeywell Introduces Simplified Technology to Produce Renewable Diesel. Disponível em: <https://uop.honeywell.com/en/news-events/2021/january/honeywell-uop-ecofining-single-stage-process> . Acesso em: 14 mar. 2022.
32. Eni Using Ecofining Technology to Meet European Biofuel Demand. Disponível em: <https://uop.honeywell.com/en/news-events/2021/april/eni-using-ecofining-technology-to-meet-european-biofuel-demand> . Acesso em: 14 mar. 2022.
33. Total To Use Honeywell UOP Technology To Produce Renewable Jet Fuel And Diesel At Its Zero-Crude Platform In France. Disponível em: <https://www.honeywell.com/us/en/press/2020/11/total-to-use-honeywell-uop-technology-to-produce-renewable-jet-fuel-and-diesel-at-its-zero-crude-platform-in-france> . Acesso em:14/3/2022.
34. Shell vai construir biorrefinaria de grande porte em Roterdã. Disponível em: <https://epbr.com.br/shell-vai-construir-biorrefinaria-de-grande-porte-em-roterda/>. Acesso em: 2 mar. 2022.
35. Shell to build one of Europe’s biggest biofuels facilities. Disponível em: <https://www.shell.com/media/news-and-media-releases/2021/shell-to-build-one-of-europes-biggest-biofuels-facilities.html>. Acesso em: 2 mar. 2022.
36. Petrobras e Vibra testam diesel com conteúdo renovável em linhas de ônibus de Curitiba. Disponível em: <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/petrobras-e-vibra-testam-diesel-com-conteudo-renovavel-em-linhas-de-onibus-de-curitiba.htm>. Acesso em:14 mar. 2022.
37. CÉSAR, A. da S., VERAS, T. da S., MOZER, T. S., DOS SANTOS, D. da C. R. M., CONEJERO, M. A. Hydrogen productive chain in Brazil: An analysis of the competitiveness’ drivers, **Journal of Cleaner Production**, n.207, p.751-763, 2019.
38. REN, J., TONIOLO, S. Hydrogen for better sustainability, **International Journal of Hydrogen Energy**, n.45, p.1, 2020.
39. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Baseline to support the Brazilian Hydrogen Strategy, p.1-34, 2021.
40. PEREIRA, C. A., COELHO, P. M., FERNANDES, J. F., GOMES, M. H. Study of an energy mix for the production of hydrogen, **International Journal of Hydrogen Energy**, n.42, p.1375-1382, 2017.

41. Major green hydrogen projects for Brazil, **Fuel Cells Bulletin**, v.2021, n.4, p.13, 2021.
42. Vegetable oil production. Our World in Data. Disponível em: [https://ourworldindata.org/grapher/vegetable-oil-production?country=~OWID\\_WRL](https://ourworldindata.org/grapher/vegetable-oil-production?country=~OWID_WRL). Acesso em: 17 mar. 2022.
43. RITCHIE, H., ROSER, M. Palm Oil, Our World in Data. Disponível em: <https://ourworldindata.org/palm-oil>. Acesso em: 17 mar. 2022.
44. POORE, J., NEMECEK, T. Reducing food's environmental impacts through producers and consumers. **Science**, v.360, p.987-992, 2018.
45. Biodiesel: Produção por tipo de matéria-prima. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em: <https://abiove.org.br/estatisticas/biodiesel-producao-por-tipo-de-materia-prima/>. Acesso em: 17 mar. 2022.
46. KIEFEL, R., LÜTHJE, J. T., Conceptual Process Design: Production of Hydrotreated Vegetable Oil as an Additive for Petro-Diesel. 2018.
47. United States Department of Agriculture - Foreign Agricultural Service. Oilseeds: World Markets and Trade, p.1-41, 2022.
48. PEREZ-CISNEROS, E. S., SALES-CRUZ, M., LOBO-OEHMICHEN, R., VIVEROS-GARCÍA, T., A reactive distillation process for co-hydrotreating of non-edible vegetable oils and petro-diesel blends to produce green diesel fuel. **Computers & Chemical Engineering**, v.105, p.105-122, 2017.
49. TIRADO, A., ANCHEYTA, J. Defining appropriate reaction scheme for hydrotreating of vegetable oil through proper calculation of kinetic parameters. **Fuel**, v.242, n.15, p.167-173, 2019.
50. KANG, X., GUO, X., YOU, H. An Introduction to the Lump Kinetics Model and Reaction Mechanism of FCC Gasoline. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v.35, n.20, p.1921-1928, 2013.
51. ASAE, S. D. S., VAFAJOO, L., KHORASHEH, F. A new approach to estimate parameters of a lumped kinetic model for hydroconversion of heavy residue. **Fuel**, n.134, p.343-353, 2014.

52. ANAND, M., SINHA, A. K. Temperature-dependent reaction pathways for the anomalous hydrocracking of triglycerides in the presence of sulfided Co–Mo-catalyst. **Bioresource Technology**, n.126, p.148–155, 2012.
53. CHENG, J., LI, T., HUANG, R., ZHOU, J., CEN, K. Optimizing catalysis conditions to decrease aromatic hydrocarbons and increase alkanes for improving jet biofuel quality. **Bioresource Technology**, v.158, p.378-382, 2014.
54. DUJJANUTAT, P., KAEWKANNETRA, P., Production of bio-hydrogenated kerosene by catalytic hydrocracking from refined bleached deodorised palm/ palm kernel oils. **Renewable Energy**, v.147, Part 1, p.464-472, 2020.
55. PLAZAS-GONZÁLEZ, M., GUERRERO-FAJARDO, C. A., SODRÉ, J. R. Modelling and simulation of hydrotreating of palm oil components to obtain green diesel, **Journal of Cleaner Production**, n.184, p.301-308, 2018.
56. MEDEROS-NIETO, F. S., ELIZALDE-MARTÍNEZ, I., HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO, R., TREJO-ZÁRRAGA, F., MENA-CERVANTES, V. Y., RAMÍREZ-JIMÉNEZ, E., VALLARTA-CARDONA, D. E. Hydrotreating Model Comparison of Raw Castor Oil and its Methyl Esters for Biofuel Production, **Chemical Engineering & Technology**, v.42, n.1, p.167–173, 2019.
57. SILVA, G. C. R., DE ANDRADE, M. H. C. Simulation of deoxygenation of vegetable oils for diesel-like fuel production in continuous reactor, **Biomass Conversion and Biorefinery**, p.1-15, 2021.
58. CHU, P. L., VANDERGHEM, C., MACLEAN, H. L., SAVILLE, B. A. Process modeling of hydrodeoxygenation to produce renewable jet fuel and other hydrocarbon fuels. **Fuel**, n.196, p.298-305, 2017.
59. ZHANG H., LIN H., WANG W., ZHENG Y., HU P., Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: kinetics study and temperature effect. **Applied Catalysis B Environmental**, v.150–151, n.5, p.238–248, 2014.
60. Óleo de palma tem potencial para crescimento no Brasil. Valor econômico. Disponível em: <https://valor.globo.com/patrocinado/dino/noticia/2023/05/16/oleo-de-palma-tem-potencial-para-crescimento-no-brasil.ghtml>. Acesso em: 03 ago. 2023.
61. TARMIZI, A. H. A., LIN, S. W., KUNTOM, A., Palm-Based Standard Reference Materials for Iodine Value and Slip Melting Point. **Analytical Chemistry Insights**, v.3, 2008.



62. CAVALCANTI, C. J. S., RAVAGNANI, M. A. S. S., STRAGEVITCH, L., CARVALHO, F. R., PIMENTEL, M. F., Simulation of the soybean oil hydrotreating process for green diesel production. **Cleaner Chemical Engineering**, v.1, 100004, 2022.
  
63. GUZMAN, A., TORRES, J. E., PRADA, L. P., NUÑEZ, M. L. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale, **Catalysis Today**, n.156, p.38-43, 2010.

## 9 APÊNDICE

Tabela A.1: Lista de reações do processo de hidrotratamento do óleo de rícino

Nº	Rota de reação	Reação	$\Delta H_{R,j}^{\circ}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Conversão [%]
1	HDO	$C_{57}H_{110}O_6 + 12H_2 \rightarrow 3n-C_{18}H_{38} + C_3H_8 + 6H_2O$	-1.262,36	70
2	HDO	$C_{57}H_{104}O_6 + 15H_2 \rightarrow 3n-C_{18}H_{38} + C_3H_8 + 6H_2O$	-651,13	70
3	HDO	$C_{57}H_{104}O_9 + 18H_2 \rightarrow 3n-C_{18}H_{38} + C_3H_8 + 9H_2O$	-1.326,76	70
4	HDO	$C_{57}H_{98}O_6 + 18H_2 \rightarrow 3n-C_{18}H_{38} + C_3H_8 + 6H_2O$	-967,80	70
5	HDO	$C_{18}H_{34}O_2 + 4H_2 \rightarrow n-C_{18}H_{38} + 2H_2O$	-149,70	70
6	DCOx	$C_{57}H_{110}O_6 + 3H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO_2$	-928,40	20
7	DCOx	$C_{57}H_{104}O_6 + 6H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO_2$	-317,17	20
8	DCOx	$C_{57}H_{104}O_9 + 9H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO_2 + 3H_2O$	-992,80	20
9	DCOx	$C_{57}H_{98}O_6 + 9H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO_2$	-633,84	20
10	DCOx	$C_{18}H_{34}O_2 + H_2 \rightarrow n-C_{17}H_{36} + CO_2$	-38,38	20
11	DCO	$C_{57}H_{110}O_6 + 6H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO + 3H_2O$	-804,80	10
12	DCO	$C_{57}H_{104}O_6 + 9H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO + 3H_2O$	-193,57	10
13	DCO	$C_{57}H_{104}O_9 + 12H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO + 6H_2O$	-869,20	10
14	DCO	$C_{57}H_{98}O_6 + 12H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO + 3H_2O$	-510,24	10
15	DCO	$C_{18}H_{34}O_2 + 2H_2 \rightarrow n-C_{17}H_{36} + CO + H_2O$	+2,82	10

Fonte: Mederos-Nieto *et al.* (2019).<sup>56</sup>

Tabela A.2: Lista de reações do processo de hidrotratamento do óleo de palma

Nº	Rota de reação	Reação	$\Delta H_{R,j}^{\circ}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Conversão [%]
1	HDO	$C_{51}H_{98}O_6 + 12H_2 \rightarrow 3n-C_{16}H_{34} + C_3H_8 + 6H_2O$	-590,80	70
2	HDO	$C_{57}H_{104}O_6 + 15H_2 \rightarrow 3n-C_{18}H_{38} + C_3H_8 + 6H_2O$	-651,13 [a]	70
3	HDO	$C_{57}H_{98}O_6 + 18H_2 \rightarrow 3n-C_{18}H_{38} + C_3H_8 + 6H_2O$	-967,80 [a]	70
4	DCOx	$C_{51}H_{98}O_6 + 3H_2 \rightarrow 3n-C_{15}H_{32} + C_3H_8 + 3CO_2$	-237,99	20
5	DCOx	$C_{57}H_{104}O_6 + 6H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO_2$	-317,17 [a]	20
6	DCOx	$C_{57}H_{98}O_6 + 9H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO_2$	-633,84 [a]	20
7	DCO	$C_{51}H_{98}O_6 + 6H_2 \rightarrow 3n-C_{15}H_{32} + C_3H_8 + 3CO + 3H_2O$	-114,39	10
8	DCO	$C_{57}H_{104}O_6 + 9H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO + 3H_2O$	-193,57 [a]	10
9	DCO	$C_{57}H_{98}O_6 + 12H_2 \rightarrow 3n-C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3CO + 3H_2O$	-510,24 [a]	10

Fonte: a) Mederos-Nieto *et al.* (2019).<sup>56</sup>

Tabela A.3: Lista de reações secundárias do processo de hidrotratamento.

Nº	Rota de reação	Reação	$\Delta H_{R,j}^{\circ}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	Conversão [%]
1	H <sub>2</sub> O-gas shift	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,00	58
2	Metanação	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,20	30
3	Hidrocraqueamento	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36} + \text{H}_2 \rightarrow n\text{-C}_5\text{H}_{12} + n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$	-43,00	20
4	Hidrocraqueamento	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38} + \text{H}_2 \rightarrow n\text{-C}_8\text{H}_{18} + n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	-42,47	20
5	Hidrocraqueamento	$n\text{-C}_{19}\text{H}_{40} + \text{H}_2 \rightarrow n\text{-C}_6\text{H}_{14} + n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$	-41,00	20
6	Hidrocraqueamento	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} + \text{H}_2 \rightarrow n\text{-C}_9\text{H}_{20} + n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$	-41,00	20

Fonte: Mederos-Nieto *et al.* (2019).<sup>56</sup>

Tabela A. 4: Condições de operação

Nome da Unidade	Bloco do ASPEN	Especificação	T <sub>saída</sub> (°C)	P <sub>saída</sub> (bar)
HDT-1	RStoic	Conversão nas Tabela A.1 e Tabela A.2	360	50
HDT-2	RStoic	Conversão na . <sup>56</sup>	360	50
		Tabela A.3		
COOLER	Heater	Temperatura e Pressão	100	49
FLASH-1	Flash3	Temperatura e Pressão	107	49
DEPENTNE	RadFrac: reboiler	Destilado: 7300 kg.h <sup>-1</sup> Nº estágios: 12	227	1
DIESELSP	RadFrac: reboiler	Destilado: 9600 kg.h <sup>-1</sup> Nº estágios: 22	294	1
FLASH-2	Flash2	Temperatura e Pressão	70	1

Fonte: Mederos-Nieto *et al.* (2019).<sup>56</sup>

Tabela A. 5: Condições de operação para óleo de rícino

Nome da Unidade	Bloco do ASPEN	Especificação	T <sub>saída</sub> (°C)	P <sub>saída</sub> (bar)
HEATER1	Heater	Temperatura e Pressão	360	1,01
PUMP1	Pump	Pressão de descarga e eficiência (0,85)	358,6	50
HDT-1	RStoic	Conversão nas Tabela A.1 e Tabela A.2	360	50
HDT-2	RStoic	Conversão na Tabela A.3	360	50
COOLER	Heater	Temperatura e Pressão	107	49
FLASH-1	Flash3	Temperatura e Pressão	107	49
DEPENTNE	RadFrac: reboiler	Destilado: 7300 kg h <sup>-1</sup> Nº estágios: 12 Razão de refluxo: 2,3 Estágio de alimentação: 6 Condensador: Partial-Vapor	Condensador: 99,6 Referredor: 222,4	1
DIESELSP	RadFrac: reboiler	Destilado: 4800 kg h <sup>-1</sup> Nº estágios: 22 Razão de refluxo: 0,8 Estágio de alimentação: 12 Condensador: Partial-Vapor-Liquid	Condensador: 153,8 Referredor: 260,0	1
FLASH-2	Flash2	Temperatura e Pressão	30	1

Fonte: Autoria própria.

Tabela A. 6: Composição das principais correntes do processo de hidrotratamento do óleo de rícino, em fração molar (%)

Corrente	DIESEL	GAS	GASOLINA	QAV	ÁGUA	VO
Vazão mássica (kg/h)	72.076,3	11.312,5	6.229,5	1.047,7	4.550,8	100.000,0
Octadecano	63,8%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Heptadecano	25,8%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Propano	0,0%	41,3%	0,8%	0,0%	0,0%	0,0%
Pentano	0,0%	10,4%	3,6%	0,0%	0,0%	0,0%
Dodecano	4,3%	0,0%	1,4%	10,4%	0,0%	0,0%
Octano	0,4%	3,6%	67,6%	26,1%	0,0%	0,0%
Decano	5,8%	0,3%	25,2%	63,5%	0,0%	0,0%
Hexano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Tridecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Undecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Nonano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Nonadecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Eicosano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Metano	0,0%	1,4%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Água	0,0%	9,3%	1,5%	0,0%	100,0%	0,0%
Monóxido de carbono	0,0%	14,8%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Dióxido de carbono	0,0%	10,5%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Triestearina	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,9%
Trioleína	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	2,0%
Trilinoleína	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	2,5%
Hidrogênio	0,0%	8,3%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Ácido Oleico	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,3%
Tripalmitina	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Hexadecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Pentadecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Triricinoleína	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	94,4%

VO = óleo vegetal alimentado. Fonte: Aatoria própria.

Tabela A. 7: Condições de operação para óleo de palma

Nome da Unidade	Bloco do ASPEN	Especificação	T <sub>saída</sub> (°C)	P <sub>saída</sub> (bar)
HEATER1	Heater	Temperatura e Pressão	360	1,01
PUMP1	Pump	Pressão de descarga e eficiência (0,85)	358,6	50
HDT-1	RStoic	Conversão nas Tabela A.1 e Tabela A.2	360	50
HDT-2	RStoic	Conversão na Tabela A.3	360	50
COOLER	Heater	Temperatura e Pressão	107	49
FLASH-1	Flash3	Temperatura e Pressão	107	49
DEPENTNE	RadFrac: reboiler	Destilado: 7300 kg h <sup>-1</sup> Nº estágios: 12 Razão de refluxo: 5 Estágio de alimentação: 6 Condensador: Partial-Vapor	Condensador: 83,5 Referredor: 267,2	1
DIESELSP	RadFrac: reboiler	Destilado: 4800 kg h <sup>-1</sup> Nº estágios: 22 Razão de refluxo: 0,8 Estágio de alimentação: 12 Condensador: Partial-Vapor-Liquid	Condensador: 191,85 Referredor: 282,50	1
FLASH-2	Flash2	Temperatura e Pressão	70	1

Fonte: Autoria própria.

Tabela A. 8: Composição das principais correntes do processo de hidrotratamento do óleo de palma, em fração molar (%)

Corrente	DIESEL	GAS	GASOLINA	QAV	ÁGUA	VO
Vazão mássica (kg/h)	74.821,8	14.473,2	1.468,7	4.623,8	4.550,8	100.000,0
Octadecano	36,8%	0,0%	0,0%	0,3%	0,0%	0,0%
Heptadecano	14,8%	0,0%	0,0%	1,7%	0,0%	0,0%
Propano	0,0%	35,8%	0,6%	0,0%	0,0%	0,0%
Pentano	0,0%	5,7%	1,2%	0,0%	0,0%	0,0%
Dodecano	1,8%	0,0%	1,1%	13,4%	0,0%	0,0%
Octano	0,0%	14,7%	65,6%	0,0%	0,0%	0,0%
Decano	1,3%	1,0%	30,1%	49,6%	0,0%	0,0%
Hexano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Tridecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Undecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Nonano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Nonadecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Eicosano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Metano	0,0%	1,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Água	0,0%	9,0%	0,8%	0,0%	100,0%	0,0%
Monóxido de carbono	0,0%	12,7%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Dióxido de carbono	0,0%	9,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Triestearina	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Trioleína	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	45,0%
Trilinoleína	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	12,0%
Hidrogênio	0,0%	10,9%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Ácido Oleico	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Tripalmitina	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	43,0%
Hexadecano	32,7%	0,0%	0,2%	18,8%	0,0%	0,0%
Pentadecano	12,6%	0,0%	0,3%	16,3%	0,0%	0,0%
Triricinoleína	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%

VO = óleo vegetal alimentado. Fonte: Aatoria própria.

Tabela A. 9: Condições de operação para mistura entre óleo de palma e de rícino

Nome da Unidade	Bloco do ASPEN	Especificação	T <sub>saída</sub> (°C)	P <sub>saída</sub> (bar)
HEATER1	Heater	Temperatura e Pressão	360	1,01
PUMP1	Pump	Pressão de descarga e eficiência (0,85)	358,6	50
HDT-1	RStoic	Conversão nas Tabela A.1 e Tabela A.2	360	50
HDT-2	RStoic	Conversão na Tabela A.3	360	50
COOLER	Heater	Temperatura e Pressão	107	49
FLASH-1	Flash3	Temperatura e Pressão	107	49
DEPENTNE	RadFrac: reboiler	Destilado: 7300 kg h <sup>-1</sup> Nº estágios: 12 Razão de refluxo: 6 Estágio de alimentação: 6 Condensador: Partial-Vapor	Condensador: 102,0 Referredor: 243,6	1
DIESELSP	RadFrac: reboiler	Destilado: 4800 kg h <sup>-1</sup> Nº estágios: 22 Razão de refluxo: 0,8 Estágio de alimentação: 12 Condensador: Partial-Vapor-Liquid	Condensador: 153,8 Referredor: 276,6	1
FLASH-2	Flash2	Temperatura e Pressão	70	1

Fonte: Autoria própria.



Tabela A. 10: Composição das principais correntes do processo de hidrotratamento de mistura de óleos, em fração molar (%)

Corrente	DIESEL	GAS	GASOLINA	QAV	ÁGUA	VO
Vazão mássica (kg/h)	73.396,7	14.106,9	824,1	4.698,9	4.550,8	100.000,0
Octadecano	50,2%	0,0%	0,5%	0,0%	0,0%	0,0%
Heptadecano	20,3%	0,0%	0,4%	0,0%	0,0%	0,0%
Propano	0,0%	35,1%	0,6%	0,0%	0,0%	0,0%
Pentano	0,0%	7,8%	1,6%	0,0%	0,0%	0,0%
Dodecano	2,8%	0,1%	3,0%	11,9%	0,0%	0,0%
Octano	0,0%	16,1%	71,6%	27,0%	0,0%	0,0%
Decano	3,0%	0,9%	20,1%	56,4%	0,0%	0,0%
Hexano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Tridecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Undecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Nonano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Nonadecano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Eicosano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Metano	0,0%	1,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Água	0,0%	8,6%	0,7%	0,0%	100,0%	0,0%
Monóxido de carbono	0,0%	12,5%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Dióxido de carbono	0,0%	8,8%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Triestearina	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,4%
Trioleína	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	23,4%
Trilinoleína	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	7,4%
Hidrogênio	0,0%	8,9%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Ácido Oleico	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%
Tripalmitina	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	21,4%
Hexadecano	17,1%	0,0%	0,8%	1,0%	0,0%	0,0%
Pentadecano	6,7%	0,0%	0,6%	3,7%	0,0%	0,0%
Triricinoleína	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	47,2%

VO = óleo vegetal alimentado. Fonte: Aatoria própria.