

BRUNO BEE RAMIREZ

**MODELAGEM DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO
DE BIOGLP**

São Paulo
2023

BRUNO BEE RAMIREZ

**MODELAGEM DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO
DE BIOGLP**

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 — Biorrefinarias

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 corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Ramirez, Bruno

Modelagem de Processos de Produção de BioGLP / B. Ramirez -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

189 p.

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

1.Simulação de Processos 2.Design de Processos 3.Modelagem
4.BioGLP I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dissertação de autoria de Bruno Bee Ramirez, sob título **Modelagem de Processos de Produção de BioGLP**, apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, aprovada em 14 de Novembro de 2023 pela comissão julgadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Moisés Teles dos Santos

Prof. Dra. Jéssica Marcon Bressanin

Prof. Dr. José Augusto de Oliveira

Dedicatória

Como todos, tive muitos pais e apenas dois. O recorte do amor é atemporal; a percepção dele depende do tempo.

Vi meus pais sob a luz forte do verão e no declínio do inverno. Penso neles com imenso amor no meu outono. São pais para todas as estações. Eles são, afinal, o tronco que perde folhas, mas está sempre lá.

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo tudo e pelo tanto que proporcionaram às minhas estações.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Moisés Teles dos Santos, pela oportunidade presenteada de participar deste projeto, pela confiança em minha capacidade e pela sua insatisfação com o trivial, pois só assim é que se busca cada vez mais a perfeição, fazendo com que se atinja o extraordinário. Agradeço todo o apoio e os ensinamentos, nunca serão esquecidos.

Agradeço à Copa Energia pela confiança depositada em mim para realizar esse trabalho e pelo incentivo dado à educação e à universidade. Educar envolve valores e, crer na educação é, também, educar-se de forma permanente. Agradeço pela oportunidade de ser uma consequência da aplicação dos valores e das crenças da Copa Energia, são princípios raros nos dias de hoje.

Agradeço aos meus pais por sempre terem me dado a liberdade e o apoio para que eu traçasse meu próprio caminho. Apenas posso agradecer por tudo e pelo tanto, pois nunca conseguirei compensar devidamente a dedicação que sempre manifestaram.

Agradeço aos meus amigos, pelos sorrisos arrancados em todos os momentos. Foram imprescindíveis para tornar minha trajetória leve e meus objetivos em foco.

Por fim, agradeço a você, leitor, que busca nesse texto um meio para ter uma maior compreensão sobre o todo. Tenho como objetivo não só o aperfeiçoamento de meus conhecimentos pessoais, mas sim, manter a chama do conhecimento acesa, para todos que a buscam e queiram sustentá-la. Afinal, os lábios da Sabedoria estão fechados, exceto aos ouvidos do Entendimento

*Quando ouvi o astrônomo erudito,
Quando as provas, os números foram
enfileirados diante de mim;
Quando me foram mostrados os mapas
e diagramas a somar, dividir e medir;
Quando, sentado, ouvia o astrônomo
muito aplaudido na sala de con-
ferências;
Senti-me logo inexplicavelmente can-
sado e enfermo,
Até que me levantei e saí, parecendo
sem rumo
No ar úmido e místico da noite, e repe-
tidas vezes
Olhei em perfeito silêncio para as estre-
las.*

-- Walt Whitman

RESUMO

Diversas alternativas tecnológicas têm sido avaliadas em todo o mundo para mitigar os efeitos do uso e dependência de matérias-primas fósseis. Nesse contexto, o chamado bioGLP tem sido ponderado como uma opção de grande potencial com aplicações no setor de transportes, industrial, residencial e comercial, com destaque para o setor rural relacionado ao agronegócio. O bioGLP apresenta, além da origem renovável, outras vantagens tais como a liquefação relativamente mais fácil sob condições moderadas de pressão (com conseqüente maior facilidade de transporte, distribuição e armazenamento) e maior densidade energética comparado ao gás natural ou biometano. No entanto, para que os processos de produção e comercialização de bioGLP sejam efetivos do ponto de vista econômico e ambiental - analisando os custos e os impactos -, deve-se abordar toda sua cadeia de produção de forma sistêmica, incluindo os custos de aquisição e transporte da matéria-prima, além da distribuição e armazenamento do gás. Para isso, este estudo investiga a produção de bioGLP por meio de diferentes rotas tecnológicas: a hidrogenação de óleo vegetal, a desidratação de glicerina e a gaseificação de biomassa. Utilizando o simulador de processos Aspen Plus [®], foram realizadas simulações detalhadas dessas rotas, visando avaliar seus principais indicadores, como rendimento de produtos, geração de emissões, consumo de matéria-prima e consumo energético. Os resultados obtidos forneceram conjuntos de dados relevantes, que relacionam as matérias-primas utilizadas, as rotas tecnológicas empregadas e os indicadores de desempenho dos processos obtidos. Essas informações são essenciais para a compreensão e aprimoramento da produção de bioGLP, considerando tanto aspectos econômicos quanto ambientais. Além das simulações, também foram utilizados modelos do tipo caixa preta (*Surrogate Model*), que consistem em modelos matemáticos representativos dos processos de produção de bioGLP, com o intuito de ter uma maior compreensão da sensibilidade dos indicadores obtidos com algumas variáveis de processo. Assim, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de modelos de representação matemática de processos de produção de bioGLP, seja por meio de simulação computacional em estado estacionário ou modelos do tipo *Surrogate Model*. Esses modelos podem servir de arquétipo para uma otimização da cadeia de produção do bioGLP, levando em consideração as suas dimensões econômica e ambiental, e também seus requisitos técnicos.

Palavras-Chave – Modelagem, Simulação, BioGLP.

ABSTRACT

Several technological alternatives have been evaluated worldwide to mitigate the effects of the use and dependence on fossil raw materials. In this context, the so-called bioLPG has been considered a highly potential option with applications in the transportation, industrial, residential, and commercial sectors, particularly in the rural sector related to agribusiness. BioLPG presents, besides its renewable origin, other advantages such as relatively easier liquefaction under moderate pressure conditions (resulting in easier transportation, distribution, and storage) and higher energy density compared to natural gas or biomethane. However, for the production and commercialization processes of bioLPG to be effective from an economic and environmental perspective - analyzing costs and impacts - the entire production chain must be approached systematically, including the costs of raw material acquisition and transportation, as well as gas distribution and storage. Therefore, this study investigates the production of bioLPG through different technological routes: vegetable oil hydrogenation, glycerin dehydration, and biomass gasification. Detailed simulations of these routes were carried out using the Aspen Plus[®] process simulator to evaluate their key indicators, such as product yield, emissions generation, raw material consumption, and energy consumption. The obtained results provided relevant datasets that relate the raw materials used, the technological routes employed, and the performance indicators of the processes. This information is essential for understanding and improving bioLPG production, considering both economic and environmental aspects. In addition to simulations, black-box models (Surrogate Models) were also used, which are representative mathematical models of bioLPG production processes, aiming to gain a better understanding of the sensitivity of the obtained indicators with respect to certain process variables. Thus, the objective of this work is to develop mathematical representation models of bioLPG production processes, either through steady-state computational simulations or Surrogate Models. These models can serve as archetypes for optimizing the bioLPG production chain, taking into account its economic and environmental dimensions, as well as its technical requirements.

Keywords – Modeling, Simulation, BioLPG.

LISTA DE FIGURAS

1	Reação de Hidrogenação para um Triglicerídeo - (D'ELIA, 2021)	35
2	Reações - Desidratação da Glicerina - (HULTEBERG; LEVEAU, 2020) . .	37
3	Opções de Processamento para o <i>Syngas</i> - (JOHNSON, 2019)	40
4	Reações - Hidrogenação de Óleo Vegetal - (CHEN et al., 2021)	44
5	Estrutura de Rede - Hidrogenação de Óleo Vegetal	48
6	Etapas Inicial e Reacional - Hidrogenação - Destilação Criogênica	50
7	Análise da Pressão no Reator - Hidrogenação de Óleo Vegetal - (PLAZAS-GONZALEZ; GUERRERO-FAJARDO; SODRE, 2018)	52
8	Primeira Etapa de Separação - Hidrogenação - Destilação Criogênica . . .	55
9	Segunda Etapa de Separação - Hidrogenação - Destilação Criogênica	56
10	Terceira Etapa de Separação - Hidrogenação - Destilação Criogênica	57
11	Terminação - Hidrogenação - Destilação Criogênica	58
12	Etapas Inicial e Reacional - Hidrogenação - Separação com MEA	60
13	Primeira e Segunda Etapas de Separação - Hidrogenação - Separação com MEA	62
14	Terceira Etapa de Separação - Hidrogenação - Separação com MEA	65
15	Terminação - Hidrogenação - Separação com MEA	67
16	Estrutura de Rede - Desidratação da Glicerina	68
17	Reações - Transformação de Glicerina em Propano e os Subprodutos (Acetol, Propilenoglicol, Monóxido de Carbono e Dióxido de Carbono). - (HULTEBERG; LEVEAU, 2020)	70
18	Etapa Pré-Reacional - Desidratação	71
19	Etapa Reacional - Desidratação	73
20	Propostas de Reações - Conversão da Fase Aquosa de Álcoois Derivados de Glicerina Sobre Pt/Al ₂ O ₃ . - (PENG et al., 2012)	77

21	Reações - Hidrodesoxigenação do Ácido Propanóico Sobre Pt/SiO ₂ . - (GOPEESINGH et al., 2021)	78
22	Etapa de Separação - Desidratação	81
23	Estrutura de Rede - Gaseificação	83
24	Etapa de Formação do <i>Syngas</i> - Gaseificação	87
25	Etapa de Pré-Síntese - Gaseificação	89
26	Etapa de Síntese de FT e Recuperação - Gaseificação	90
27	Análise de Sensibilidade - Temperatura versus Conversão de Biopropano .	100
28	Análise - Temperatura de Degradação do Óleo Vegetal - (AWOGBEMI; ONUH; KOMOLAFE, 2019)	101
29	Dispersão - Concentração de Triglicerídeo versus Rendimento	104
30	Dispersão - Concentração de Triglicerídeo versus Energia	104
31	Dispersão - Concentração de Triglicerídeo versus Emissão de CO ₂	104
32	Dispersão - Concentração de Triglicerídeo versus Consumo de H ₂	105
33	<i>Boxplot</i> - Composição de Triglicerídeos	106
34	Histograma - Variáveis Chaves da Hidrogenação	106
35	Matriz de Correlação - Variáveis de Processo - Hidrogenação	107
36	Rede Neural 1 - Hidrogenação - Um Neurônio com Múltiplas Saídas	108
37	Valores Reais versus Preditos - Modelo Inicial - Hidrogenação	109
38	Análise - Número de Neurônios - Hidrogenação	109
39	Rede Neural 2 - Hidrogenação - 12 Neurônios com Múltiplas Saídas	110
40	Valores Reais versus Preditos - Modelo Final - Hidrogenação	111
41	Análise de Sensibilidade - Concentração de Glicerina versus Energia Consumida	123
42	Dispersão - Concentração de Glicerina versus Rendimento e Saldo Energético	126
43	Dispersão - Carga de Glicerina versus Rendimento e Saldo Energético . . .	126
44	<i>Boxplot</i> - Variáveis de Processo	127

45	Histograma - Rendimento de BioGLP	127
46	Histograma - Saldo Energético	128
47	Distância de Mahalanobis - Dados com <i>Outliers</i>	129
48	Distância de Mahalanobis - Dados sem <i>Outliers</i>	129
49	Matriz de Correlação - Variáveis de Processo - Desidratação	130
50	Rede Neural 1 - Desidratação - Energia Consumida	131
51	Valores Reais versus Preditos - Modelo Inicial - Desidratação	132
52	Análise - Número de Neurônios - Desidratação	132
53	Rede Neural 3 - Desidratação - Energia Consumida	133
54	Valores Reais versus Preditos - Modelo Final - Desidratação	134
55	Rede Neural 4 - Desidratação - Hidrogênio Consumido	134
56	Rede Neural 5 - Desidratação - Geração de Emissões	135
57	Rede Neural 6 - Desidratação - Rendimento	136
58	Valores Reais versus Preditos - Rendimento - Desidratação	137
59	Análise de Sensibilidade - Temperatura na Síntese de FT	145
60	Análise de Sensibilidade - Pressão na Síntese de FT	146
61	Análise de Sensibilidade - Pressão na Gaseificação	146
62	Representação - Superestrutura de Processos - (BERTRAN et al., 2017)	151
63	Estrutura Sistemática para Síntese e Projeto de Redes de Biorrefinarias - (CHEALI, 2015)	152
64	Fluxograma - Hidrogenação de Óleo Vegetal - Destilação Criogênica	163
65	Fluxograma - Hidrogenação de Óleo Vegetal - Separação com MEA	164
66	Fluxograma - Desidratação da Glicerina	165
67	Fluxograma - Gaseificação da Biomassa e Síntese de FT	166

LISTA DE TABELAS

1	Resumo - Processos Produtivos de BioGLP	33
2	Composição do Óleo de Palma	51
3	Correntes de Entrada e de Reciclo - Destilação Criogênica	51
4	Modelo Cinético - Hidrogenação	53
5	Parâmetros Cinéticos - Hidrogenação	53
6	Correntes de Entrada e de Reciclo - Separação com MEA	61
7	Correntes de Entrada - Desidratação da Glicerina	72
8	Parâmetros Cinéticos - Desidratação da Glicerina	74
9	Correntes do Reator DC-01 - Desidratação de Glicerina em Acroleína	74
10	Parâmetros Cinéticos - Hidrogenação da Acroleína	75
11	Correntes do Reator DC-02 - Hidrogenação de Acroleína em Propanol	76
12	Rendimentos - Desidratação do Propanol	78
13	Parâmetros Cinéticos - Hidrogenação do Propeno	79
14	Correntes do Reator DC-04 - Hidrogenação de Propeno em Propano	80
15	<i>Biomassa - Proximate Analysis</i>	86
16	<i>Biomassa - Ultimate Analysis</i>	86
17	Resultados - Gaseificação - Composição do <i>Syngas</i>	88
18	Coefficientes de LHHW - Reação de Síntese de FT	92
19	Parâmetros Cinéticos - Síntese de FT	92
20	Correntes do Reator DC-01 - Destilação Criogênica - Óleo de Palma	96
21	Produtos e Emissões - Destilação Criogênica - Óleo de Palma	97
22	Energia - Destilação Criogênica - 1000 kg/h de Óleo de Palma	98
23	Análise de PCI - Destilação Criogênica - Óleo de Palma	99

24	Composição - Óleos Vegetais (GARCIA et al., 2010) (ZHAO et al., 2005) (ABBASI; DIWEKAR, 2013)	101
25	Resultados Para Diferentes Óleos Vegetais - Destilação Criogênica	102
26	Dados Gerados - Variação da Composição do Óleo Vegetal	103
27	Resumo Estatístico - Hidrogenação com Destilação Criogênica	103
28	Resultados - Um Neurônio com Múltiplas Saídas	108
29	Resultados - 12 Neurônios com Múltiplas Saídas	110
30	Aplicação do Modelo de Rede para Diferentes Composições de Óleo	111
31	Correntes do Reator DC-01 - Separação com MEA - Óleo de Palma	114
32	Produtos e Emissões - Separação com MEA - Óleo de Palma	115
33	Energia e Utilidades - Separação com MEA - Óleo de Palma	116
34	Análise de PCI - Separação com MEA - Óleo de Palma	117
35	Resultados Para Diferentes Óleos Vegetais - Separação com MEA	117
36	Energia e Utilidades - Desidratação da Glicerina	121
37	Análise de PCI - Desidratação da Glicerina	122
38	Dados Gerados - Variação da Concentração e da Carga de Glicerina	124
39	Resumo Estatístico Com <i>Outliers</i> - Desidratação da Glicerina	125
40	Resumo Estatístico Sem <i>Outliers</i> - Desidratação da Glicerina	130
41	Resultados - Rede Neural 1	131
42	Resultados - Rede Neural 2	133
43	Resultados - Rede Neural 3	133
44	Resultados - Rede Neural 4	135
45	Resultados - Rede Neural 5	135
46	Resultados - Rede Neural 6	136
47	Resultados - Desidratação - Erros no Rendimento	137
48	Resultados - Desidratação - Rendimento e Hidrogênio Consumido	138
49	Resultados - Desidratação - Energia e Emissões	138

50	Correntes do Reator DC-03 - Gaseificação e Síntese - Bagaço da Cana . . .	141
51	Produtos e Emissões - Gaseificação - 1000 kg/h de Biomassa	142
52	Energia e Utilidades - Gaseificação e Síntese - Bagaço da Cana	143
53	Energia Consumida - Gaseificação e Síntese - Biomassas	143
54	Análise de PCI - Gaseificação e Síntese - Bagaço da Cana	144
55	Resumo - Resultados	149
56	Resultados - Hidrogenação - Destilação Criogênica	167
57	Resultados - Hidrogenação - Separação com MEA	168
58	Resultados - Desidratação	169
59	Resultados - Gaseificação	170
60	Balanco de Massa 01 - Destilação Criogênica	172
61	Balanco de Massa 02 - Destilação Criogênica	173
62	Balanco de Massa 03 - Destilação Criogênica	174
63	Balanco de Massa 01 - Separação com MEA	175
64	Balanco de Massa 02 - Separação com MEA	176
65	Balanco de Massa 03 - Separação com MEA	177
66	Balanco de Massa 04 - Separação com MEA	178
67	Balanco de Massa 05 - Separação com MEA	179
68	Balanco de Massa 06 - Separação com MEA	180
69	Balanco de Massa 01 - Desidratação da Glicerina	181
70	Balanco de Massa 02 - Desidratação da Glicerina	182
71	Balanco de Massa 03 - Desidratação da Glicerina	183
72	Balanco de Massa 01 - Gaseificação e Síntese	184
73	Balanco de Massa 02 - Gaseificação e Síntese	185
74	Balanco de Massa 03 - Gaseificação e Síntese	186
75	Balanco de Massa 04 - Gaseificação e Síntese	187

NOMENCLATURA

Abreviação

ASF Anderson-Schulz-Flory

DSTWU Atalho de Design de Coluna - Método de Winn-Underwood-Gilliland

FC Carbono Fixo

FT Fischer-Tropsch

GLP Gás Liquefeito do Petróleo

HEFA Hydro-processed Esters and Fatty Acids

HVO Hydrogenated Vegetable Oil

LHHW Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

MSE Mean Squared Error

PCI Poder Calorífico Inferior

RadFrac Fracionamento Rigoroso de 2 ou 3 fases - Colunas de Destilação

RCSTR Reator Rigoroso Tipo Tanque de Mistura Completa

RE Razão de Equivalência

RGibbs Reator Rigoroso Baseado na Minimização da Energia Livre de Gibbs

RYield Reator de Rendimento - Não Estequiométrico

Syngas Gás de Síntese

VM Matéria Volátil

WLPGA World LPG Association

Sigla de Equipamentos da Simulação

DA Coluna

DC	Reator
EA	Trocador de Calor
EX	Trocador de Calor Multicorrente
GA	Bomba
GB	Compressor
HA	Tanque de Flash
M	Misturador
S	Splitter
SP	Separador
VA	Válvula

Símbolos

α	Probabilidade de Crescimento
a_{ik}	Número de Átomos do Elemento i no Composto k
C_i	Concentração do Composto i
Cov^{-1}	Matriz de Covariância
D_i	Distância Estatística para Observação i
E_a	Energia de Ativação para Reação i
ΔG_i^0	Energia Livre de Gibbs Padrão do Composto i
k_i	Constante Cinética para Reação i
n_i	Número de Mols do Composto i
P_i	Pressão Parcial do Composto i
R	Constante Universal dos Gases
R^2	Coefficiente de Determinação
r_i	Taxa de Reação para Reação i

T	Temperatura
x_i	Vetor de Observações
\bar{x}	Vetor de Médias Amostrais
χ_v^2	Qui-quadrado

Lista de Elementos e Compostos Químicos

Al_2O_3 Óxido de Alumínio

CH_4 Metano

C_2H_6 Etano

C_3H_8 Propano

$C_3H_8O_3$ Glicerina

C_4H_{10} Butano

C_5H_{12} Pentano

C_6H_{14} Hexano

$C_6H_{10}O_5$ Celulose

C_7H_{16} Heptano

C_8H_{18} Octano

C_9H_{20} Nonano

$C_{10} - C_{19}$ Alcanos de 10 até 19 Carbonos

$C_{15}H_{32}$ Pentadecano

$C_{16}H_{34}$ Hexadecano

$C_{17}H_{36}$ Heptadecano

$C_{18}H_{38}$ Octadecano

$C_{20} - C_{30}$ Alcanos de 20 até 30 Carbonos

$C_{51}H_{98}O_6$ Tripalmitina

$C_{57}H_{98}O_6$ Trilinoleína

$C_{57}H_{104}O_6$ Trioleína

$C_{57}H_{110}O_6$ Triestearina

CO Monóxido de Carbono

CO_2 Dióxido de Carbono

H_2 Hidrogênio

H_2O Água

H_2S Dióxido de Enxofre

H_2PtCl_6 Ácido Cloroplatínico

MEA Monoetanolamina

N_2 Nitrogênio

NH_3 Amônia

Nb_2O_5 Óxido de Nióbio

O_2 Oxigênio

Pt Platina

S Enxofre

SUMÁRIO

Parte I: INTRODUÇÃO	21
1 Objetivos	29
1.1 Objetivos Específicos	29
Parte II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2 BioGLP	32
3 Processos de Produção de bioGLP	33
3.1 Hidrogenação de Óleo Vegetal	34
3.2 Desidratação da Glicerina	37
3.3 Conversão Gasosa e Síntese	39
4 Modelos Surrogate	42
5 Conclusões Sobre a Literatura	43
Parte III: METODOLOGIA	46
6 Rota Tecnológica - Hidrogenação de Óleo Vegetal	48
6.1 Destilação Criogênica	49
6.1.1 Modelagem e Simulação	49
6.1.1.1 Modelo Termodinâmico	49
6.1.1.2 Descrição da Simulação	49
6.2 Captura de CO ₂ com Monoetanolamina	59
6.2.1 Modelagem e Simulação	59
6.2.1.1 Modelo Termodinâmico	59

6.2.1.2	Descrição da Simulação	59
7	Rota Tecnológica - Desidratação de Glicerina	68
7.1	Modelagem e Simulação	69
7.1.1	Modelo Termodinâmico	69
7.1.2	Descrição da Simulação	69
8	Rota Tecnológica - Gaseificação de Biomassa	83
8.1	Modelagem e Simulação	84
8.1.1	Modelo Termodinâmico	84
8.1.2	Descrição da Simulação	84
	Parte IV: RESULTADOS	94
9	Hidrogenação de Óleo Vegetal	95
9.1	Destilação Criogênica	95
9.1.1	Análise Paramétrica	99
9.1.2	Conclusões e Recomendações	111
9.2	Captura de CO ₂ com Monoetanolamina	113
9.2.1	Análise Paramétrica	117
9.2.2	Conclusões e Recomendações	118
10	Desidratação da Glicerina	120
10.1	Análise Paramétrica	122
10.2	Conclusões e Recomendações	138
11	Gaseificação de Biomassa	140
11.1	Análise Paramétrica	144
11.2	Conclusões e Recomendações	147

12 Resumo Geral	149
Parte V: CONCLUSÃO	150
Referências	155
Anexo A – Fluxogramas de Simulação	162
A.1 Hidrogenação de Óleo Vegetal - Destilação Criogênica	163
A.2 Hidrogenação de Óleo Vegetal - Separação com MEA	164
A.3 Desidratação da Glicerina	165
A.4 Gaseificação e Síntese	166
Anexo A – Resultados Gerais	167
A.1 Hidrogenação de Óleo Vegetal - Destilação Criogênica	167
A.2 Hidrogenação de Óleo Vegetal - Separação com MEA	168
A.3 Desidratação da Glicerina	169
A.4 Gaseificação e Síntese	170
Anexo B – Balanços de Massa	171
B.1 Hidrogenação de Óleo Vegetal - Destilação Criogênica	172
B.2 Hidrogenação de Óleo Vegetal - Separação com MEA	175
B.3 Desidratação da Glicerina	181
B.4 Gaseificação e Síntese	184

PARTE I

INTRODUÇÃO

A atualidade mundial demanda por biocombustíveis. Em termos de equivalente renovável, para a gasolina, existe o gasool, também conhecido como bioetanol. Para o diesel, há o biodiesel. Para o gás natural, há o biogás. Nesse sentido, para atender à crescente tendência de inovação tecnológica de combustíveis renováveis, para o gás liquefeito do petróleo (GLP), há o bioGLP. Os componentes do bioGLP – biobutano e biopropano – são química e funcionalmente idênticos ao GLP de origem convencional, proveniente da produção de petróleo e gás. No entanto, em vez de ser derivado de fontes fósseis, o bioGLP tem origem em recursos renováveis (JOHNSON, 2015).

Conforme a Resolução nº 825/2020 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – (ANP, 2020), o gás liquefeito de petróleo (GLP) é uma mistura de hidrocarbonetos contendo em maior proporção propano e/ou propeno ou butano e/ou buteno, além disso, o GLP tem origem fóssil.

Diversas alternativas tecnológicas têm sido consideradas em todo o mundo para mitigar os efeitos do uso e da dependência de matérias-primas fósseis. Nesse contexto, o chamado bioGLP tem sido avaliado como uma potencial alternativa com aplicações em diversos setores.

Há uma margem para crescimento no setor industrial brasileiro para o GLP. Além de ser um dos combustíveis mais importantes da matriz energética, é uma alternativa com potencial e possui inúmeros usos em diversos setores, como os de transportes, industrial, residencial e comercial, com destaque para o setor rural relacionado ao agronegócio (WLPGA, 2019). Tratando-se do uso industrial, nota-se que ainda não é muito explorado no Brasil quando comparado com o resto do mundo: em 2021, o consumo de GLP no segmento industrial representou 38 %, enquanto no Brasil a representatividade foi de 13,1 % (SINDIGAS, 2022). Há diversas possibilidades de aplicações na indústria, como geração de calor, agente espumante, propelente, lubrificante e desmoldante, além de ser matéria prima para produtos petroquímicos, como o propileno. Tratando-se de seu equivalente renovável, devido sua aplicação ser idêntica ao GLP, nenhuma mudança na infraestrutura atual seria necessária para substituir o GLP por bioGLP.

O bioGLP é comercializado a fim de oferecer à indústria de GLP um caminho para a descarbonização. Estima-se que a produção mundial atual de bioGLP está em cerca de 200 mil toneladas por ano. Embora esta seja uma fração relativamente pequena em relação a produção do GLP (300 milhões de toneladas por ano), é significativa, pois oferece uma alternativa com credibilidade de combustível renovável, além de mostrar que há uma grande margem para ganho de mercado (JOHNSON, 2019).

As principais rotas conhecidas de produção de bioGLP são a hidrotreatamento de óleos vegetais (HVO), a desidratação de álcoois e a gaseificação de biomassa. No processo de hidrotreatamento de óleos vegetais, o óleo vegetal é submetido a uma reação de hidrogenação para produzir diesel renovável, sendo o bioGLP um subproduto desse processo. Já na desidratação de álcoois, ocorre a conversão de álcoois, como a glicerina, em hidrocarbonetos, como o propano. Já a gaseificação de biomassa é um processo complexo que envolve a conversão termoquímica da biomassa em um gás de síntese, a partir do qual o bioGLP pode ser produzido.

É importante ressaltar que, apesar de algumas dessas rotas tecnológicas estarem estabelecidas ou serem consideradas promissoras, atualmente existem poucas plantas comerciais em operação que realizam a produção de bioGLP em larga escala. No entanto, há um crescente interesse e investimento em pesquisas e desenvolvimento nessa área, indicando que a tecnologia do bioGLP está amadurecendo e a expectativa é que novas plantas comerciais sejam construídas no futuro. Essas rotas tecnológicas, baseadas em recursos renováveis, têm o potencial de reduzir a dependência de fontes fósseis e contribuir para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa, oferecendo uma alternativa sustentável ao GLP convencional.

Entretanto, nota-se que é necessário contrapor o ponto de que todo combustível renovável é bom ou superior, pois é imprescindível realizar estudos ambientais de processos e tecnologias, sobretudo aquelas em fase de concepção, a fim de comprovar esse quesito, já que a circunstância de ser de origem renovável traz benefícios e desvantagens quanto ao seu congênere fóssil em termos de impacto. Os estudos de (MENEZES et al., 2022), ao realizarem uma análise de ciclo de vida, mostram que a comparação entre o bioGLP e o GLP fóssil é necessária para revelar as vantagens e desvantagens ambientais de cada um. O principal fator está em aspectos de potencial de aquecimento global, pois embora a destilação e o craqueamento do petróleo são processos intensivos em consumo energético, as emissões acumuladas de CO₂ (321 g/kg de propano) são muito menores do que as associadas ao bioGLP: utilizando a hidrogenação de óleo vegetal para sua produção, devem ser contabilizados o processamento do óleo vegetal (383 g/kg de propano) e a produção propriamente dita de bioGLP (426 g/kg de propano). Além disso, o GLP fóssil é menos agressivo do que seu equivalente renovável baseado no cultivo de óleos vegetais, em ecotoxicidade terrestre, pois não causa emissões de fertilizantes e agrotóxicos ao solo. Entretanto, pode-se dizer que muitas emissões do combustível fóssil não estão sendo consideradas, já que a análise para o combustível renovável tende a ter uma fronteira mais ampla do que o fóssil, analisando-se desde o cultivo da biomassa até sua produção, enquanto para o

fóssil essa análise muitas vezes avalia apenas sua produção, assim, pode-se dizer que toda a fronteira de análise deveria ser ampliada e analisada para avaliar o verdadeiro potencial de redução de emissões.

De acordo com o último relatório de pesquisa da *Transparency Market Research* sobre o mercado global de bioGLP para o período de 2020 a 2030, a demanda desse combustível está aumentando em todo o mundo para reduzir a poluição e a emissão de carbono. Estima-se que o aumento das regulamentações ambientais em várias indústrias impulsione o mercado global de bioGLP nos próximos anos, assim, espera-se que o mercado de bioGLP se expanda a uma taxa de crescimento anual de aproximadamente 83 % durante os anos de 2020 a 2030 (TMR, 2020).

Encontrar sistemas de produção inovadores e mais sustentáveis é um passo importante para enfrentar os grandes desafios em relação a energia, água e meio ambiente confrontados atualmente pela sociedade moderna. Rotas de processamento melhores ou novas são necessárias para converter recursos disponíveis em produtos úteis, sem impactar negativamente a sustentabilidade global.

No Brasil, ainda não há plantas que realizam a produção de bioGLP. Hoje, há apenas iniciativas para o processo de hidrotreatamento de óleo vegetal, uma das rotas que levam ao bioGLP, entretanto, o objetivo principal dessas iniciativas não é obter o biopropano, mas sim o óleo vegetal hidrogenado (HVO) - também conhecido como diesel verde. Isso se deve, principalmente, pela proporção de rendimento desses produtos no processo, fazendo com que o HVO seja o produto majoritário; entretanto, caso haja maior incentivo governamental para a geração de bioGLP, esse seria um obstáculo facilmente superado. A empresa BSBIOS Paraguai deu partida recentemente no projeto Ômega Green, que visa construir a primeira planta de biocombustíveis avançados - diesel verde e querosene de aviação renovável - do Hemisfério Sul. A Brasil BioFuels anunciou um contrato de compra e venda de diesel verde com a empresa Vibra. O biocombustível se originará pela primeira refinaria de diesel verde (HVO) a ser implantada no Brasil, que será elaborada pelas duas companhias. A planta ficará localizada na Zona Franca de Manaus e terá capacidade de produção de 500 mil metros cúbicos de combustível ao ano. A primeira fase do projeto está prevista para entrar em operação em janeiro de 2025 e contará com investimentos industriais a serem realizados pela Brasil BioFuels da ordem de R\$ 1,8 bilhão (BBF, 2022). Em ambos os casos, não há informações disponíveis sobre o que será feito com o bioGLP produzido durante o processo, se será utilizado como combustível de processo, ou se será comercializado.

Em relação ao HVO, é possível identificar o uso de duas abordagens em relação a matéria prima:

Uma é processar apenas matérias primas de origem renovável. Nesse caso, existem quatro produtores que utilizam esse processo, Neste, ENI, Renewable Energy Group e Valero. Eles operam usinas de HVO/biopropano que atuam exclusivamente com óleo vegetal. A empresa Neste foi a que inaugurou a primeira instalação de bioGLP do mundo em Rotterdam, a instalação possui uma capacidade de produção de 40.000 toneladas por ano de bioGLP para o mercado europeu. A refinaria produz, principalmente, diesel HVO a partir de vários resíduos e óleos vegetais. A unidade purifica e separa o bioGLP dos gases *sidestream* produzidos pela refinaria. A empresa de tecnologia, engenharia e gerenciamento de projetos Neste Jacobs projetou o processo (JOHNSON, 2019).

A outra é coprocessar matéria prima de origem renovável com a de origem fóssil. Há cinco refinarias – CEPSA (Espanha), Galp (Portugal), Irving Oil (Irlanda), PREEM (Suécia) e a Repsol (Espanha). São refinarias de petróleo convencionais que estão coprocessando correntes de petróleo juntamente com óleo vegetal em uma proporção de 70:30 em peso, aproximadamente. Isso produz um fluxo misto de diesel/HVO e propano:biopropano (JOHNSON, 2019).

Em relação a outras rotas de produção, há muita pouca produção de bioGLP. Tratando-se da gaseificação, foram encontrados cerca de 25 projetos que usam o processo de Fischer-Tropsch para sintetizar combustíveis líquidos a partir de material lignocelulósico. Acredita-se que nenhum dos que realmente opera seja comercial, embora alguns projetos supostamente estão em andamento. Essas empresas produzem muito pouco bioGLP, se produzirem. Esses projetos são direcionados a principais produtos refinados: gasolina, diesel e querosene de aviação. Estima-se que a saída do bioGLP nesses processos está entre 2 - 3 % em peso, ou até menos, considerando que os mesmos geralmente são projetadas para usar a maior parte ou todo o bioGLP de saída como combustível de processo. Tratando-se da desidratação da glicerina, o que se encontra são projetos relacionados a produção de polipropileno, a partir do propano gerado na reação de desidratação da glicerina residual de processos de biodiesel. A BioFuel Solution publicou um artigo detalhado sobre o seu processo e em 2015 obteve uma Patente Europeia (HULTEBERG, 2010). O processo envolve várias reações intermediárias entre glicerina e propano.

Grande parte dos processos potenciais de obtenção de bioGLP tem como base a conversão de biomassa lignocelulósica, lipídica ou resíduos orgânicos de diversas fontes (JOHNSON, 2019). Tais recursos são diversificados e abundantes no Brasil, país no qual

a agroindústria é de grande expressão econômica. Pode-se formular modelos para diferentes estratégias de produção de um biocombustível específico, ou estratégias baseadas em uma matéria-prima específica e, portanto, em problemas de otimização, as duas estratégias podem ser adotadas, mas no caso do bioGLP, define-se o produto para deixar a biomassa como um conjunto de variáveis de decisão. Logo, para que sistemas de produção de bioGLP possam ser projetados de forma economicamente viável e resilientes às incertezas de parâmetros de mercado (demandas, preços) e de parâmetros de processo (custos e rendimentos para cada tipo de matéria prima), é necessário que sejam considerados os seguintes aspectos:

- Disponibilidade, sazonalidade, colheita, transporte e armazenamento da matéria-prima;
- Diferentes rotas de conversão de biomassa a bioGLP;
- Mercados a serem atendidos, considerando custos de transporte e logística de armazenamento;
- Tributação incidente e efeitos sobre a logística de produção e transporte.

Dessa forma, toda a cadeia de suprimentos e o ciclo de vida do bioGLP devem ser considerados no design ótimo do sistema de produção, dado que o transporte, o armazenamento e políticas de tributação são reportados na literatura como decisivos na performance econômica em processos de biorrefinarias ([THEOZZO; TELES DOS SANTOS, 2021](#)).

O processo de hidrogenação de óleos vegetais é um caminho para combustível de aviação sustentável e diesel renovável, tendo o propano renovável como subproduto; com base nos estudos de ([BALDWIN; NIMLOS; ZHANG, 2022](#)), estima-se que, ao adaptar uma biorrefinaria de HVO para se recuperar e comercializar o bioGLP, produzindo e vendendo 3,5 milhões de galões de propano renovável por ano, é possível reaver seu custo de capital em cerca de 14 meses. Mas as biorrefinarias de HVO sozinhas não podem atender à demanda de propano. As plantas de *Hydro-processed Esters and Fatty Acids* (HEFA) existentes e a expansão planejada poderiam potencialmente fornecer várias centenas de milhões de galões de propano renovável por ano, mas isso está muito aquém do que está sendo usado atualmente no mundo; outras tecnologias serão necessárias para atender às necessidades de médio e longo prazo.

A rota de gaseificação é um processo reativo complexo que envolve diversas reações químicas. Nesse método, a biomassa é submetida a altas temperaturas em um ambiente

controlado, resultando na produção de um gás chamado gás de síntese. Esse gás é composto principalmente por monóxido de carbono e hidrogênio. Posteriormente, o gás de síntese passa por etapas de limpeza e condicionamento, preparando-o para uma conversão catalítica que visa a produção de hidrocarbonetos. A tecnologia de Fischer-Tropsch (FT) é capaz de produzir uma variedade de produtos, como nafta, combustível para aviação e diesel, sendo que hidrocarbonetos de maior peso molecular podem ser produzidos em temperaturas mais baixas. Em alguns casos, o hidrocraqueamento pode ser necessário para otimizar as propriedades do combustível resultante.

Embora tanto a tecnologia de gaseificação quanto a de FT sejam bem estabelecidas para o processamento de combustíveis fósseis desde o início do século XX, a implementação conjunta dessas tecnologias em uma operação comercial em larga escala ainda não é amplamente praticada. Existem poucos casos conhecidos de plantas comerciais que adotam essa rota, sendo um exemplo na África do Sul, operado pela empresa Sasol (NETL, 2023). No entanto, é importante destacar que a tecnologia está em constante desenvolvimento, e várias usinas comerciais estão atualmente em fase de planejamento ou construção ao redor do mundo. A biomassa lignocelulósica é uma das matérias-primas preferidas para a gaseificação devido ao seu baixo teor de cinzas, além disso, pode-se comentar que há uma grande vantagem em utilizar resíduos agrícolas nessa rota, dado sua abundante disponibilidade no Brasil.

A glicerina é um subproduto da produção de biodiesel (transesterificação de triglicérides ou ácidos graxos) e pode ser utilizada como fonte renovável de propano. A glicerina poderia ser convertida em propano por hidrodessoxigenação, o que já foi relatado na literatura (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008) e estudado em escala piloto (HULTEBERG; LEVEAU, 2020). O mercado de biodiesel é bem desenvolvido, mas não há nenhum processo comercial conhecido para produzir propano a partir da glicerina resultante, que é um produto de baixo valor.

O design e síntese de processos possui suma importância nesse quesito, não só pela extensão e importância dos problemas que abrange, mas também pela sua relevância industrial. Uma rota de processamento é uma combinação de matérias-primas, uma série de etapas de processamento para transformá-las em produtos nos quais elas podem ser convertidas. Para cada etapa de processamento, há várias alternativas em termos de novas tecnologias, dando origem a uma superestrutura de alternativas (BERTRAN et al., 2017).

A síntese de processos evoluiu ao longo do tempo para identificar as rotas de proces-

samento necessárias para produzir produtos desejados, para isso, são necessários estudos como a identificação das reações químicas e cinéticas envolvidas, a seleção e o projeto de operações unitárias, o cálculo de utilidades, de resíduos e de emissões. Tratando-se de biorrefinaria, há um caminho a ser percorrido para se obter a mesma maturidade tecnológica das refinarias tradicionais; existem diversas rotas de processamento de biomassa que se encontram em um estado não comercialmente competitivo e, portanto, há a necessidade de realizar pesquisas e desenvolvimentos, gerando maior viabilidade operacional.

Portanto, nota-se a necessidade de realizar uma avaliação técnica dessas rotas tecnológicas e, para isso, este trabalho está inserido em uma linha de pesquisa que envolve a otimização da cadeia produtiva do bioGLP. Para que um modelo de otimização da cadeia de produção de bioGLP possa ser adequadamente modelado e resolvido, são necessários modelos que representem diversas rotas tecnológicas de produção de propano e butano de origem renovável, tais como hidrotreatamento de óleos vegetais (HVO), desidratação de álcoois e gaseificação. Tais modelos servirão para a estimativa de rendimentos, conversões, consumo de utilidades e geração de emissões das diferentes opções tecnológicas disponíveis. Logo, esse trabalho possui como objetivo principal a aplicação de modelagem matemática e de simulação de processos em rotas de produção de bioGLP, através de técnicas de simulação estacionária e modelos *surrogate*, ou modelo substituto, sendo o mesmo uma representação simplificada e eficiente computacionalmente de um sistema mais complexo.

1 OBJETIVOS

Este trabalho possui como objetivo principal a aplicação de modelagem matemática e de simulação de processos em rotas de produção de bioGLP, através de técnicas de simulação estacionária e modelos do tipo caixa preta, denominados *surrogate models*.

1.1 Objetivos Específicos

- Desenvolver um modelo de simulação em Aspen Plus [®] para o processo de hidrotreatamento de óleo vegetal, utilizando a destilação criogênica como uma etapa de separação, dando enfoque na obtenção de bioGLP;
- Utilizar a simulação de hidrotreatamento desenvolvida para gerar dados que servirão de entrada para o desenvolvimento de um *surrogate model* baseado em redes neurais artificiais, tendo como variáveis de entrada as composições de triglicerídeos da matéria prima, e como variáveis de saída os parâmetros essenciais do processo, como rendimento, consumo de hidrogênio, consumo energético e geração de emissões;
- Desenvolver um modelo de simulação no Aspen Plus para o processo de hidrotreatamento de óleo vegetal, utilizando uma coluna de captura de CO₂ com monoetanolamina como uma etapa de separação, dando enfoque na obtenção de bioGLP;
- Desenvolver um modelo de simulação no Aspen Plus para o processo de desidratação de glicerina e utilizar a simulação desenvolvida para gerar dados que servirão de entrada para o desenvolvimento de um *surrogate model* baseado em redes neurais artificiais, tendo como variáveis de entrada as especificações da matéria prima, e como variáveis de saída os parâmetros essenciais do processo, como rendimento, consumo de hidrogênio, consumo energético e geração de emissões;
- Desenvolver um modelo de simulação no Aspen Plus para o processo de gaseificação de biomassa, seguida da purificação do *syngas* gerado e do seu consumo na reação de síntese de Fischer-Tropsch, dando enfoque na obtenção de bioGLP;

- Estimar parâmetros de desempenho dos processos, tais como: consumos energético e de matéria prima, rendimento e geração de emissões;

PARTE II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 BIOGLP

O bioGLP, também conhecido como GLP renovável, biopropano ou biobutano, representa uma alternativa sustentável ao gás de petróleo liquefeito tradicional, derivado de fontes fósseis. É constituído por uma mistura de propano e butano provenientes de fontes renováveis, como biomassas e resíduos. Sua composição química é análoga ao GLP convencional, mas com a vantagem de ser uma alternativa mais limpa e sustentável (JOHNSON, 2019).

Nos estudos de (JOHNSON, 2019), o autor delineou múltiplas rotas para a síntese de bioGLP, incluindo processos como desidratação de glicerina, fermentação, digestão de resíduos, gaseificação e síntese de materiais lignocelulósicos. A escolha do método de produção pode ser influenciada por fatores como a disponibilidade de matéria-prima, tecnologia, economia e regulamentações.

Sua produção é realizada principalmente através da hidrogenação de óleo vegetal, um processo já comercializado que, além do diesel verde, resulta em 5 - 10 % de bioGLP (JOHNSON, 2019). A avaliação da pegada de carbono deste produto permanece subexaminada, principalmente no que se refere às tecnologias de produção de bioGLP ainda não comercializadas.

A sustentabilidade ambiental do bioGLP depende de fatores como tipo de matéria-prima, métodos de produção e o ciclo de vida geral do produto. Estudos que avaliam a pegada de carbono do bioGLP pela rota de hidrogenação indicam uma possível redução nas emissões de gases de efeito estufa em comparação com o GLP fóssil (van Grinsven, 2021). No entanto, uma análise completa do ciclo de vida é necessária para avaliar o impacto ambiental completo, conforme observado por (ONWUDILI; Nouwe Edou, 2022).

O bioGLP emergiu como uma alternativa promissora ao GLP convencional, oferecendo uma opção mais sustentável e com menor impacto ambiental. A pesquisa contínua e desenvolvimento nesta área são essenciais para superar os desafios técnicos e econômicos para tornar o bioGLP uma realidade em escala global.

3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIOGLP

As rotas de produção de bioGLP podem ser divididas em rota química convencional, biológica, rota química avançada e outros (JOHNSON, 2019). A Tabela 1 mostra os sete processos gerais conhecidos que possuem diferentes matérias primas, rendimentos e maturidades tecnológicas.

Tabela 1: Resumo - Processos Produtivos de BioGLP

Matéria-Prima	Processo	BioGLP (Produto — Subproduto)	Maturidade Tecnológica	Classificação
Óleo Vegetal	Hidrotratamento	Subproduto	Comercial	Maduro
Material Lignocelulósico	Gaseificação e Síntese	Subproduto	Demonstração — Conceitual	Maduro
Glicerina	Desidratação	Produto	Demonstração — Piloto	Intermediário
Açúcares	Fermentação	Produto	Demonstração	Intermediário
Material Lignocelulósico	Hidrólise e Fermentação	—	Conceitual	Pouco conhecido
Material Lignocelulósico	Digestão	—	Conceitual	Pouco conhecido
Material Lignocelulósico	Liquefação e Síntese	Subproduto	Conceitual	Pouco conhecido

(JOHNSON, 2019)

Na maioria dos casos, o bioGLP é produzido como um subproduto, ou seja, possui uma saída minoritária quando comparada às outras correntes de saída do processo. Além disso, o rendimento do bioGLP pode variar de acordo com a rota e parâmetros de processo: por exemplo, os processos químicos avançados, como a conversão gasosa e a conversão líquida seguidas de síntese, podem produzir bioGLP em qualquer lugar entre 0 e 10 % em composição da corrente final de saída do processo (JOHNSON, 2019).

No curto prazo, é improvável que quantidades significativas de propano renovável sejam produzidas por processos autônomos, ou seja, dedicados somente a produção de bioGLP, uma vez que a proposta de valor do propano renovável como combustível de transporte não é tão bem desenvolvida quanto é o caso de outros combustíveis como diesel verde e diesel de aviação. O que é provável, entretanto, é que o propano será produzido como um subproduto de biorrefinarias que produzem outros combustíveis renováveis para transporte (BALDWIN; NIMLOS; ZHANG, 2022).

3.1 Hidrogenação de Óleo Vegetal

O hidrotratamento ou hidrogenação é uma tecnologia comum em refinarias de petróleo. É uma rota já conhecida e é utilizada pelas refinarias para remover contaminantes como enxofre, nitrogênio e metais. No caso do óleo vegetal, o processo consiste no tratamento de triglicerídeos presentes em óleos vegetais com hidrogênio, sob alta temperatura e pressão, na presença de um catalisador, convertendo as moléculas de triglicerídeos em hidrocarbonetos parafínicos (CAVALCANTI *et al.*, 2022). Geralmente, é realizada em temperaturas em torno de 350 - 450 °C e com pressões na faixa de 4 - 15 MPa (LONG *et al.*, 2021).

Três reações são realizadas simultaneamente para formar o diesel verde, a descarboxilação, a descarbonilação e a hidrodessoxigenação. Após as reações de hidrotratamento, os produtos entram em uma câmara para separação líquido-vapor. Os gases encontrados nesta seção são H₂, H₂S, CO, CO₂, C₃H₈, CH₄ e NH₃. Há também subprodutos líquidos, formados, principalmente, por orgânicos e água, que variam com os processos e as matérias primas utilizadas (AL-SABAWI; CHEN, 2012).

A reciclagem de alguns subprodutos gasosos é uma técnica comum para melhorar rendimentos e eficiência. Os produtos líquidos seguem para a última etapa, onde ocorre o fracionamento e separação de hidrocarbonetos de diferentes faixas - gases leves (C1-C4), nafta (C5-C11), biocombustíveis para aviação (C8-C15) e diesel verde (C12-C22) (JULIO *et al.*, 2022).

Essa é a única fonte significativa atual de produção de bioGLP, com cerca de 200 quilotoneladas por ano. Apenas metade dessa produção é destinada à comercialização, o restante é utilizado como combustível de processo. Para essa rota, o produto principal a ser obtido é o diesel verde, ou HVO (*Hydrogenated Vegetable Oil*). Em peso, a proporção de produção de HVO:bioGLP é cerca de 9 - 10:1 (JOHNSON, 2019).

A **Figura 1** representa a reação de hidrogenação e produtos.

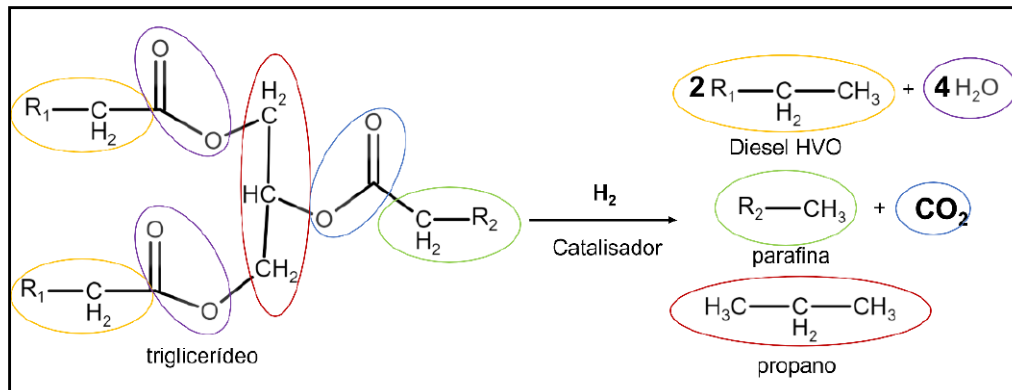


Figura 1: Reação de Hidrogenação para um Triglicerídeo - (D'ELIA, 2021)

Em relação a trabalhos de modelagem envolvendo o processo de hidrogenação de óleo vegetal, há na literatura trabalhos relacionados à produção de diesel verde, como produção de óleo vegetal hidrogenado como aditivo do petro-diesel (KIEFEL; LÜTHJE, 2018), síntese otimizada do processo de coprodução de biodiesel e óleo vegetal hidrogenado (TORRES-ORTEGA et al., 2017), projeto preliminar da produção de diesel verde por hidrotreatamento de óleos vegetais (FERNÁNDEZ-VILLAMIL; PANIAGUA, 2018) e comparação do modelo de hidrotreatamento de óleo de rícino e seus ésteres metílicos para produção de biocombustível (MEDEROS-NIETO et al., 2019).

Nota-se que, majoritariamente, encontram-se trabalhos relacionados a produção de diesel verde obtido via rota HVO, porém, não há muitos trabalhos visando a obtenção de bioGLP de forma a otimizar seu rendimento no processo.

Em relação a matéria prima, há trabalhos que focam em um óleo vegetal específico, mas também há comparações entre óleos a fim de encontrar qual seria o melhor a ser utilizado nessa rota, avaliando custos e melhor eficiência no processo. Identificou-se que os principais óleos utilizados pela rota HVO são óleos de palma, canola, girassol, soja e também de resíduos, como o óleo de cozinha usado (SONTHALIA; KUMAR, 2019).

O trabalho de (KIEFEL; LÜTHJE, 2018) comenta que o óleo de palma seria a melhor opção, quando comparado com o óleo de canola e de girassol, devido ao seu preço no mercado global ser menor em relação aos outros óleos - enquanto o óleo de girassol e canola apresentam um preço médio aproximado de 990 USD/ton, o óleo de palma pode ser comprado por 842 USD/ton, em média. Além disso, em seus estudos há a discussão que a composição química dos diversos óleos vegetais afeta diretamente o consumo de matéria prima no processo, devido ao grau de saturação dos triglicerídeos. Os ácidos

graxos diferem na quantidade de ligações insaturadas e, portanto, uma quantidade maior dessas ligações implica um maior consumo de hidrogênio que, por sua vez, aumenta os custos. Nesse aspecto, o óleo de palma também seria preferível, uma vez que apresenta menor quantidade de ácidos graxos insaturados comparado com os outros óleos.

Tratando-se da cinética reacional, poucos trabalhos relatam os parâmetros utilizados para modelar as reações de hidrogenação; alguns trabalhos utilizam um reator de rendimento, como (KIEFEL; LÜTHJE, 2018), (CAVALCANTI et al., 2022) e (MEDEROS-NIETO et al., 2019). Mas também há estudos que avaliam os parâmetros cinéticos como (FERNÁNDEZ-VILLAMIL; PANIAGUA, 2018) e (MANCO; FELIPE, 2019). É importante destacar que devido à complexidade reacional desse processo e a diversidade da composição de triglicerídeos e ácidos graxos dos óleos vegetais, não há muitas informações na literatura sobre a modelagem das reações que ocorrem nessa rota.

3.2 Desidratação da Glicerina

A desidratação ocorre com a remoção de água de uma molécula maior. A aplicação mais comum é a conversão de álcoois em alcanos ou alcenos. Um exemplo comercial disso é a obtenção de etileno a partir de etanol.

O principal candidato para a produção de biopropano a partir dessa rota é a glicerina. Glicerol ou glicerina, $C_3H_8O_9$, tem sido, tradicionalmente, um subproduto da fabricação de sabão, utilizando-se óleos vegetais e gorduras. Hoje, grande parte da glicerina produzido no Brasil é originário da produção de biodiesel, que produz, além da glicerina, ésteres metílicos de ácidos graxos por transesterificação. A quantidade de glicerina produzida é, aproximadamente, 1:9 em peso do biodiesel produzido (RODRIGUES; BORDADO; SANTOS, 2017).

A **Figura 2** ilustra o mecanismo reacional proposto para a síntese de bioGLP a partir da desidratação da glicerina. Nesse processo, ocorre a eliminação de moléculas de água da glicerina, resultando na formação de acroleína como intermediário. A acroleína, por sua vez, pode ser submetida a uma reação de hidrogenação, convertendo-se em propanol. Esse propanol posteriormente passa por um estágio adicional de desidratação, conduzindo à formação de propeno. Por fim, o propeno pode ser submetido a uma reação de hidrogenação, resultando na obtenção do biopropano como produto final do processo.

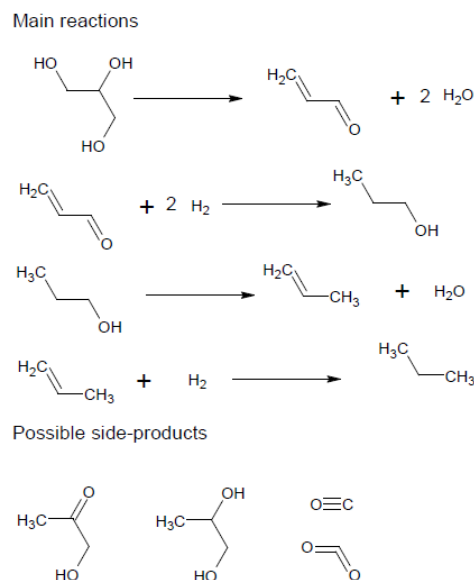


Figura 2: Reações - Desidratação da Glicerina - (HULTEBERG; LEVEAU, 2020)

Uma análise de viabilidade técnica da produção de biopropano a partir de glicerina foi

realizada (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008). No trabalho experimental, foi demonstrado que a produção de propano com 55 - 60 % de rendimento a partir da glicerina é possível. No entanto, nota-se que os experimentos foram realizados sem otimização extensiva, ou seja, não houve estudo sobre como alguns parâmetros do processo podem afetar a reação, como a temperatura e pressão; espera-se, portanto, que haja melhorias nos rendimentos de ambos os produtos, otimizando as composições em função do uso de catalisadores diferentes e alterando condições do processo .

No estudo de (HO et al., 2010), foi gerada a simulação em Aspen Plus rota de conversão de glicerina em bioGLP, entretanto, algumas simplificações foram realizadas por falta de informação de parâmetros na literatura, como especificações cinéticas, por exemplo. O processo foi projetado para a fabricação de vários produtos de alto valor a partir de glicerina. Foram utilizadas informações de dados de reação e de catalisador provenientes da Virent Energy Systems, Inc. para converter a alimentação de glicerina bruto em produtos como hexano, butano, etano, propano e hidrogênio. A partir desse estudo, nota-se que para essa rota é possível realizar uma modelagem matemática do tipo *Surrogate Model*.

3.3 Conversão Gasosa e Síntese

A conversão gasosa de biomassa pode ser feita de duas maneiras principais: gaseificação e pirólise. A gaseificação é feita a temperaturas e pressões elevadas, com faixas típicas de temperatura de 750 até 950 °C e com pressões de 1 até 60 atm (MOLINO et al., 2018), na presença de um agente oxidante (ar, oxigênio ou vapor), enquanto a pirólise é mais moderada, com faixas de temperatura de 300 até 800 °C, normalmente a pressão atmosférica, e na ausência de oxigênio (ANDOOZ et al., 2022).

O processo de gaseificação de biomassa é uma rota de conversão termoquímica com várias reações envolvidas, complexa e controlada, que converte materiais orgânicos sólidos, como resíduos agrícolas e industriais, em combustíveis gasosos. A gaseificação gera o *syngas*, uma mistura gasosa formada por CO, CH₄, H₂, juntamente com gases indesejados, como N₂ e CO₂. Esses produtos gasosos têm aplicações importantes, incluindo a geração de eletricidade e a produção de hidrogênio (KUSHWAH; REINA; SHORT, 2022).

A gaseificação envolve a reorganização da estrutura molecular da biomassa utilizando agentes como vapor, oxigênio ou ar, levando a uma proporção maior de hidrogênio para carbono (H/C) no produto gasoso final.

O processo é altamente sensível às condições experimentais, como proporções de ar-combustível, que influenciam uma série de reações químicas de alta temperatura. Essas reações têm impacto direto na formação, estabilidade e eficiência térmica do *syngas*. Portanto, a composição precisa desse gás depende das condições de gaseificação e da composição da biomassa (JOHNSON, 2019).

Após a gaseificação, ocorre a síntese, que transforma as moléculas menores e mais simples em combustíveis. O monóxido de carbono e o hidrogênio reagem cataliticamente para produzir hidrocarbonetos de cadeia mais longa. A **Figura 3** mostra as diversas opções de processamento para o gás de síntese.

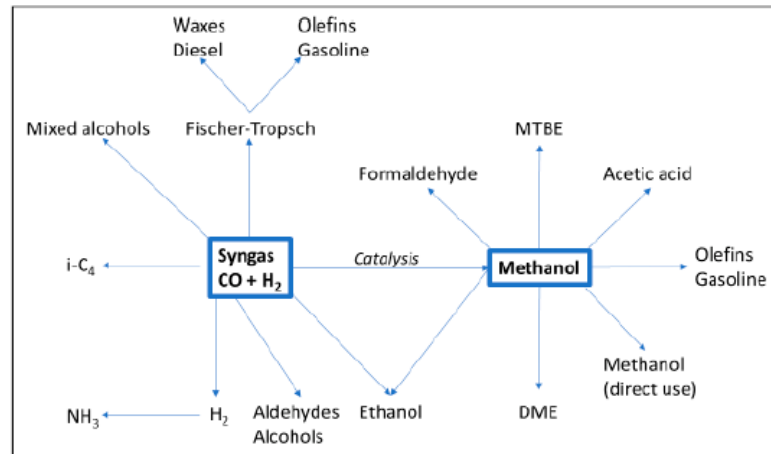


Figura 3: Opções de Processamento para o *Syngas* - (JOHNSON, 2019)

Uma rota de produção para utilizar o *syngas* é realização da síntese em combustíveis líquidos com o processo Fischer-Tropsch. A produção de bioGLP nesse caso estima um rendimento entre 2 e 3 % em massa, fazendo com que o seu maior destino seja o seu consumo como combustível de processo (JOHNSON, 2019).

Há estudos presentes na literatura que avaliam a modelagem matemática da gaseificação, como (NIKOO; MAHINPEY, 2008), (PAULS; MAHINPEY; MOSTAFAVI, 2016) e (PUIG-ARNAVAT; BRUNO; CORONAS, 2010).

Na análise de (NIKOO; MAHINPEY, 2008), estabeleceu-se um modelo de processo abrangente para gaseificação de biomassa com ar e vapor, em reator de leito fluidizado com o Aspen Plus. O modelo aborda parâmetros hidrodinâmicos para o leito, bem como a cinética para as duas principais reações heterogêneas (combustão e gaseificação a vapor). Os resultados da simulação para a composição do gás de síntese produzido e eficiência de conversão de carbono foram comparados com resultados experimentais, analisando-se a temperatura e a razão de equivalência, relação entre a quantidade de oxidante (como oxigênio ou ar) fornecida e a quantidade estequiométrica de oxidante necessária para a combustão completa do combustível.

A temperatura mais alta melhora a gaseificação, aumentando a produção de hidrogênio e a eficiência na conversão do carbono. Além disso, o estudo aponta que o monóxido de carbono e o metano diminuíam com o aumento da temperatura. Por outro lado, ao aumentar a razão de equivalência, a produção de dióxido de carbono e a eficiência na conversão de carbono aumentavam, mas havia uma redução no hidrogênio, no monóxido de carbono e no metano.

No estudo citado por (PUIG-ARNAVAT; BRUNO; CORONAS, 2010), parâmetros cinéticos e equilíbrio termodinâmico foram considerados para desenvolver um modelo de gaseificação utilizando Aspen Plus, e modelos de redes neurais de gaseificação foram avaliados para fins de comparação. Foi observado que um modelo de gaseificação baseado em equilíbrio termodinâmico oferece uma ferramenta valiosa para auxílio no projeto e na avaliação dessa rota, mesmo em face de um sistema de reação complexo que possui uma modelagem desafiadora. Assim, os modelos de equilíbrio constituem um recurso útil para comparações preliminares. No entanto, eles podem não fornecer resultados altamente precisos em todos os casos.

O estudo de (IBARRA-GONZALEZ et al., 2021), além de modelar a gaseificação de material celulósico, mostra a simulação do processo de síntese de Fischer-Tropsch, tanto para baixa quanto para alta temperatura, gerando um potencial de conversão de biomassa para bioGLP de 7 % em massa. Esse resultado foi obtido através do desenvolvimento de uma metodologia de otimização, sendo implementada para a síntese e intensificação de duas rotas tecnológicas, a gaseificação seguida por reações Fischer-Tropsch de baixa temperatura e a gaseificação seguida por reações FT simultâneas de alta e baixa temperatura. A otimização consistiu em dois níveis, o de fluxograma do processo, para encontrar a configuração ótima do processo interligando blocos de processamento através de um algoritmo baseado em superestrutura, e no nível de operação unitária, para melhorar as tarefas de processamento através da variação de parâmetros de design para encontrar as condições operacionais ótimas. Assim, o trabalho buscou tornar a produção de biocombustíveis mais sustentável e economicamente viável.

4 MODELOS SURROGATE

Surrogate Models, também conhecidos como metamodelos, servem como uma ferramenta importante na engenharia de processos, pois fornecem uma alternativa computacionalmente eficiente para simulações numéricas complexas e caras. São chamados de "caixa preta" porque, enquanto a entrada e a saída do sistema são conhecidas e observáveis, o processo interno que transforma a entrada em saída é desconhecido ou muito complexo para ser representado de forma completa e exata.

Diferentes tipos de modelos podem ser usados, incluindo redes neurais artificiais e máquinas de vetores de suporte. São frequentemente usados em situações onde as simulações diretas são muito caras, demoradas, ou onde o sistema subjacente é desconhecido ou muito complexo para ser descrito por modelos teóricos.

Os *Surrogate Models* cresceram em importância no campo da engenharia devido à sua capacidade de fornecer informações e previsões valiosas por uma fração do custo computacional de simulações numéricas. Podem ser utilizados para modelar vários processos, como destilação, cinética de reação, troca de calor e dinâmica de fluidos, além disso, podem ser aplicados em otimização de processos, análise de sensibilidade, design experimental e outras tarefas que requerem uma grande quantidade de simulações. A integração desses modelos com ferramentas como Aspen Plus amplia ainda mais sua utilidade, como nos trabalhos de (LU et al., 2021) e (PEDROZO et al., 2020).

Portanto, modelos caixa preta fornecem uma ferramenta poderosa para abordar problemas complexos e computacionalmente intensivos. Eles permitem a exploração e otimização de sistemas sem a necessidade de entender ou simular cada detalhe do processo interno, economizando tempo e recursos computacionais.

5 CONCLUSÕES SOBRE A LITERATURA

A revisão bibliográfica realizada aborda três processos distintos: a hidrogenação de óleo vegetal, a desidratação da glicerina e a conversão gasosa e síntese. O foco principal dos trabalhos citados está na produção de diesel verde, com estudos comparativos dos óleos vegetais mais eficazes nessa rota, sendo o óleo de palma destacado como o mais vantajoso devido ao seu custo e composição química. Além disso, há uma ênfase na modelagem do processo de hidrogenação, embora a cinética reacional seja pouco abordada, representando uma lacuna de informações na literatura. Nota-se que não há estudos direcionados a otimização da produção do bioGLP, pois o foco dessas avaliações estão relacionadas a obtenção do HVO.

Na desidratação da glicerina, embora haja possibilidade de produção de bioGLP, os trabalhos carecem de otimização do processo e de informações sobre parâmetros que possam afetar a reação, como temperatura e pressão. No estudo principal relacionado a essa rota, também se verifica a falta de dados cinéticos para cada etapa reacional.

Quanto à conversão gasosa e síntese, os trabalhos analisam a gaseificação de biomassa e a síntese em combustíveis líquidos com o processo Fischer-Tropsch. Apesar do potencial demonstrado para a produção de bioGLP, o rendimento é baixo e a maior parte do gás produzido é consumida como combustível de processo, portanto, também não há enfoque na obtenção de bioGLP.

Em geral, a revisão evidencia que a modelagem do processo de hidrogenação de óleo vegetal é uma área bem explorada, mas com necessidade de mais informações sobre a cinética reacional. Por outro lado, a produção de bioGLP a partir da glicerina e a gaseificação necessitam de mais estudos para otimização do processo e para avaliação de parâmetros que podem afetar a eficácia da reação.

Nota-se que, tratando-se de biorrefinarias, há muitas pesquisas recentes sendo realizadas e publicadas, com bastante enfoque nas áreas de simulação e otimização. Entretanto, ainda há um longo caminho a ser percorrido quando se trata da obtenção de parâmetros

de processo a serem utilizados nessa modelagem, como dados cinéticos, por exemplo. Embora haja estudos em escala piloto ou experimental, a carência de informações pode ser observada em escala industrial. Com exceção da rota de hidrogenação, nenhum outro processo é utilizado em escala industrial com enfoque em bioGLP, o que pode refletir um desafio na transferência dessas tecnologias e métodos de pesquisa para a aplicação industrial.

Todas as rotas de produção de bioGLP descritas na literatura representam sistemas reativos em que há inúmeras reações químicas envolvidas. Isso faz com que parâmetros importantes para a modelagem do sistema sejam raros, sendo a cinética reacional o mais crítico de todos, pois influencia diretamente no rendimento e no consumo energético do processo. Isso acontece mesmo para a rota de hidrogenação, a mais concretizada em termos de nível tecnológico - a **Figura 4** demonstra um exemplo de mecanismo proposto por essa rota (CHEN et al., 2021):

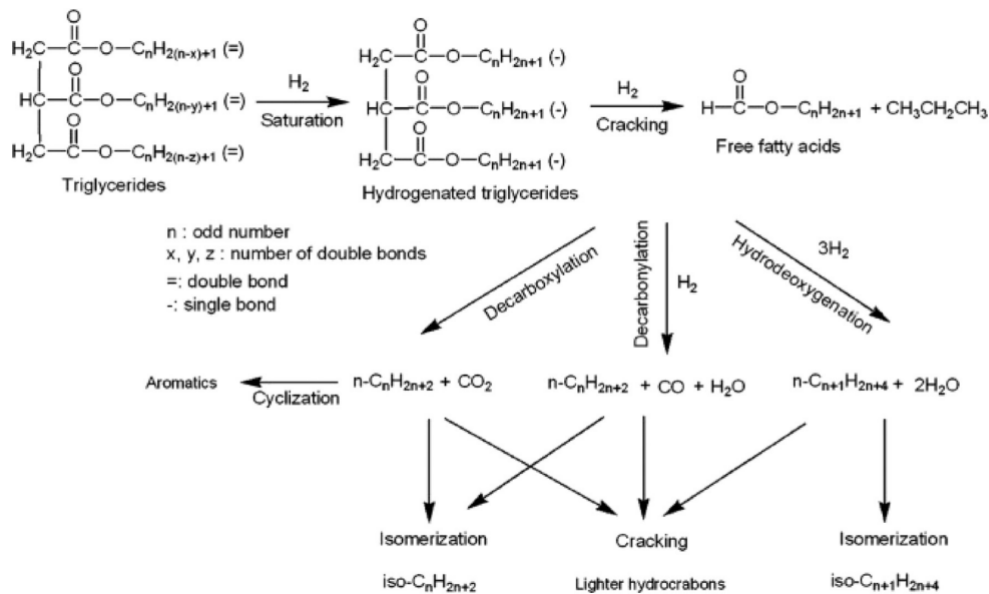


Figura 4: Reações - Hidrogenação de Óleo Vegetal - (CHEN et al., 2021)

Para esse estudo de design de processos para avaliar a produção de bioGLP, há fatores que precisam ser levados em consideração:

- Haverá influência significativa no rendimento do processo se houver mudança do óleo vegetal utilizado na hidrogenação?
- Como o consumo energético é afetado pela escolha de diferentes óleos vegetais?

- Quais são as implicações ambientais e econômicas da escolha do óleo vegetal para o processo?
- Pode-se utilizar uma temperatura de reação que maximize o rendimento do produto desejado?
- Essa escolha de temperatura poderá impactar de maneira relevante, como na degradação da matéria-prima?
- Qual é o equilíbrio ideal entre temperatura, pressão e outros fatores que controlam a cinética da reação?
- Como diferentes condições de temperatura afetam a eficiência geral do processo?
- Como a complexidade da cinética das reações afeta a modelagem e simulação do processo?
- Como a simulação pode ser usada para melhorar a eficiência energética do processo?

Algumas dessas respostas podem ser respondidas, ou pelo menos avaliadas, através do uso da modelagem matemática e simulações de processo, mesmo com o uso de simplificações para reduzir a complexidade das rotas de processo. São ferramentas computacionais que poderão avaliar questões do tipo *"what if?"*, além disso, poderão fornecer uma base sólida de estimativas de processos, servindo de recurso para tomada de decisão, gerando a possibilidade de investimentos em biorrefinarias focando em torná-las economicamente viáveis, energeticamente eficientes e com uma pegada ambiental mínima.

PARTE III

METODOLOGIA

O desenvolvimento das simulações seguiu a ordem de processamento, com a caracterização das correntes de entrada, seguindo para a etapa de reação e, posteriormente, para a etapas de separação. Para todas as simulações em que fosse cabível, buscou-se inserir o reciclo das correntes que não reagiram no reator - a fim de economizar matéria prima reacional e obter maior rendimento de produtos; essa etapa foi realizada ao fim de cada recuperação dessas correntes na separação, sendo necessária a realização de otimização de alguns parâmetros de processos que são afetados pelo reciclo após cada etapa.

Neste capítulo serão abordados os métodos utilizados para realização do trabalho, assim como as análises avaliadas para cada simulação e as respectivas referências bibliográficas que foram empregadas para auxiliar nas mesmas.

6 ROTA TECNOLÓGICA - HIDROGENAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL

Para o processo de hidrogenação de óleos vegetais, foi avaliado o uso dos seguintes óleos: óleos de palma, soja, canola e girassol - também optou-se por estudar duas rotas processuais, a separação por destilação criogênica e a separação por captura de CO₂ no solvente de monoetanolamina (MEA), aferindo como essas mudanças podem impactar parâmetros chaves do processo, como consumo de energia total, rendimento em massa de bioGLP e emissões de CO₂. Além disso, pode-se discutir que há influência na composição de triglicerídeos de cada óleo vegetal nesses parâmetros, de acordo com a representação cinética dessa rota tecnológica, como será discutido adiante; portanto, optou-se por realizar uma análise dessas composições a fim de entender a interferência das mesmas nessa rota tecnológica, além de gerar um modelo que possa permitir uma análise de sensibilidade do processo em relação a mudanças no perfil de triglicerídeos dos óleos vegetais. A **Figura 5** representa o fluxograma com a estrutura de rede avaliada nessa rota, ou seja, os possíveis componentes que podem compôr a configuração desse processo, analisando-se diversas matérias primas, rotas tecnológicas e produtos.

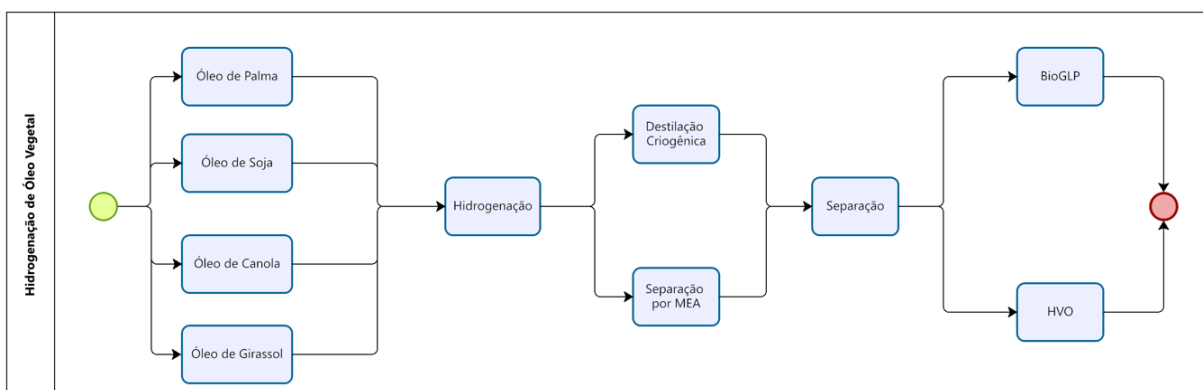


Figura 5: Estrutura de Rede - Hidrogenação de Óleo Vegetal

6.1 Destilação Criogênica

6.1.1 Modelagem e Simulação

6.1.1.1 Modelo Termodinâmico

Para essa simulação foi utilizado o modelo termodinâmico de Peng-Robinson, pois prediz com precisão o comportamento do equilíbrio gás-líquido dos triglicerídeos em alta pressão (ARVELOS et al., 2014). Esse modelo foi adotado no trabalho de modelagem e simulação do processo de hidrogenação de óleo de palma para se obter diesel verde (PLAZAS-GONZALEZ; GUERRERO-FAJARDO; SODRE, 2018). Em relação aos compostos presentes nesse processo e seus respectivos parâmetros termodinâmicos, não foi necessário adicionar nenhuma informação no Aspen Plus, pois o seu banco de dados já possuía as propriedades necessárias.

6.1.1.2 Descrição da Simulação

Para o processo de hidrogenação de óleo vegetal com destilação criogênica, há três etapas na simulação. A primeira diz respeito ao condicionamento das correntes de entrada para as condições de operação do reator, onde são misturados óleo vegetal e hidrogênio com suas respectivas correntes de reciclo.

A segunda trata da etapa reacional, onde ocorre a quebra das moléculas de triglicerídeos em hidrocarbonetos na faixa do diesel (faixa de 15 até 18 carbonos), propano, água e gás carbônico.

Por fim, a terceira diz sobre a etapa de separação - dividida em duas partes, onde a primeira trata da recuperação de óleo vegetal não reagido e do diesel verde produzido através de uma coluna de destilação e a segunda trata da recuperação do propano por meio de uma destilação criogênica.

O fluxograma de processo para a rota de hidrogenação foi sintetizado a partir da composição da simulação de diversas referências, como (KIEFEL; LÜTHJE, 2018), (CAVALCANTI et al., 2022) e (FERNÁNDEZ-VILLAMIL; PANIAGUA, 2018).

A **Figura 6** representa o fluxograma da etapa pré-reacional e reacional desenvolvidas na simulação:

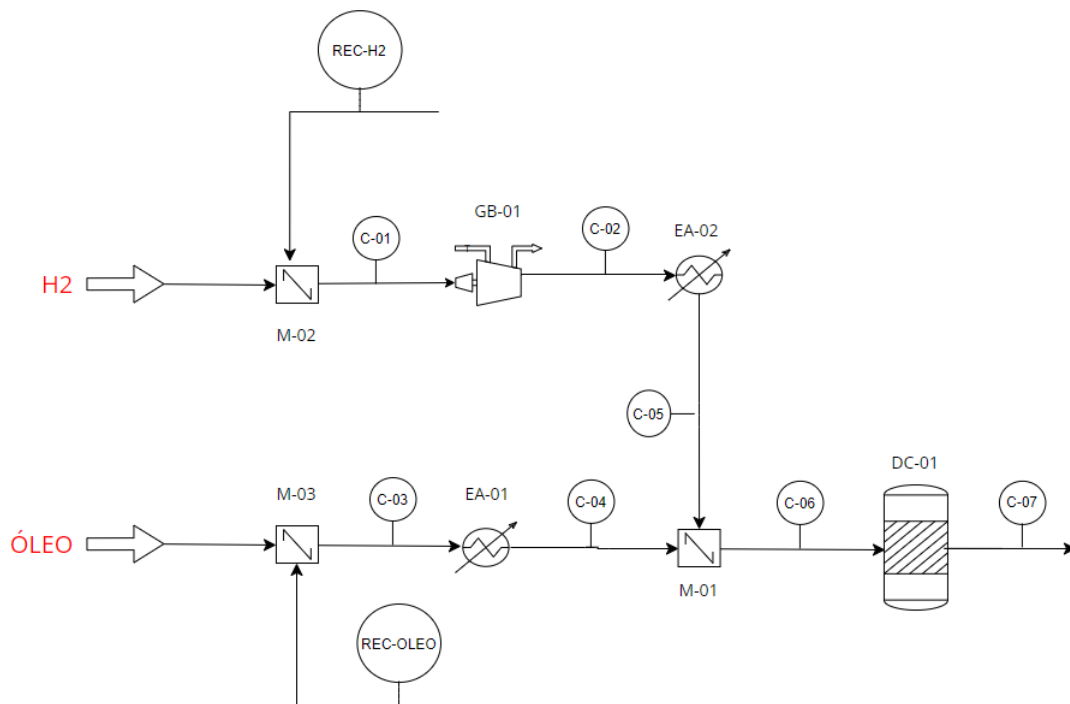


Figura 6: Etapas Inicial e Reacional - Hidrogenação - Destilação Criogênica

Nessa etapa, o óleo vegetal é misturado com a corrente de reciclo de óleo não reagido no reator (misturador M-03) e então aquecido no trocador de calor EA-01 até a temperatura de operação do reator (350 °C). O hidrogênio também é misturado com sua corrente de reciclo no misturador M-02 e, posteriormente, passa por processos de compressão e de aquecimento nos equipamentos GB-01 e EA-02, respectivamente, até as condições de operação do reator (40 bar e 350 °C).

Em seguida, ambas as correntes de óleo e de hidrogênio são misturadas no misturador M-01, para enfim seguir para o reator DC-01, onde ocorrerá a etapa reacional do processo.

Inicialmente, o óleo vegetal escolhido para ambas as simulações de hidrogenação foi o óleo de palma. Na literatura, encontram-se diversos artigos que tratam desse óleo para essa rota, como (PLAZAS-GONZALEZ; GUERRERO-FAJARDO; SODRE, 2018), (MANCO; FELIPE, 2019) e (KIEFEL; LÜTHJE, 2018). O óleo de palma lidera em termos de produção mundial: 65 milhões de toneladas por ano, fazendo com que ele represente mais da metade da quota de mercado mundial juntamente com o óleo de soja. O mais importante aspecto para a seleção do óleo vegetal é o preço. O aumento do interesse pelos biocombustíveis nos últimos anos trouxe incerteza e volatilidade de preços. Os óleos de girassol, canola e palma estão todos dentro da categoria de óleos vegetais de preço médio,

embora o óleo de palma seja consideravelmente mais barato do que o resto.

Outros óleos vegetais foram modelados a fim de se entender como a seleção de matéria prima influenciará no processo, em níveis de rendimento, consumo energético e geração de emissões. A **Tabela 2** mostra a composição do óleo de palma utilizado na simulação, em conformidade com o que foi encontrado na literatura nos artigos de ([FERNÁNDEZ-VILLAMIL; PANIAGUA, 2018](#)) e ([PLAZAS-GONZALEZ; GUERRERO-FAJARDO; SODRE, 2018](#)).

Tabela 2: Composição do Óleo de Palma

Triglicerídeo	Composição Mássica
Trioleína	46,28 %
Tripalmitina	41,97 %
Trilinoleína	8,00 %
Triestearina	3,75 %

A **Tabela 3** mostra as condições e composições das correntes de entrada, assim como das correntes de reciclo e de mistura.

Tabela 3: Correntes de Entrada e de Reciclo - Destilação Criogênica

Corrente	OLEO	REC-OLEO	C-04	H2	REC-H2	C-05
De		DA-01	EA-01		S-01	EA-02
Para	M-03	M-03	M-01	M-02	M-02	M-01
Fase	Líquida	Líquida		Vapor		Vapor
Temperatura (°C)	25,0	315,3	350,0	50,0	-136,3	350,0
Pressão (bar)	1	1	1	20	20	40
Vazão Mássica (kg/h)	1000,0	5179,2	6179,2	70,0	360,0	430,0
Vazão Mássica (kg/h)	OLEO	REC-OLEO	C-04	H2	REC-H2	C-05
Tripalmitina	419,70	1281,07	1700,77	0,00	0,00	0,00
Trilinoleína	80,00	19,15	99,15	0,00	0,00	0,00
Triestearina	37,50	1544,80	1582,30	0,00	0,00	0,00
Trioleína	462,80	26,93	489,73	0,00	0,00	0,00
Hidrogênio	0,00	0,00	0,00	70,00	350,05	420,05
Propano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,34
C15H32	0,00	0,30	0,30	0,00	0,00	0,00
C16H34	0,00	16,44	16,44	0,00	0,00	0,00
C17H36	0,00	67,68	67,68	0,00	0,00	0,00
C18H38	0,00	2222,86	2222,86	0,00	0,00	0,00
H2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	0,00	0,00	0,00	0,00	9,57	9,57

A corrente de mistura se encaminha então para a etapa reacional. Para evitar a complexidade da cinética reacional desse sistema, foi utilizado um modelo cinético simplificado no reator DC-01, obtido a partir dos experimentos realizados em laboratório para esse tipo de reação no trabalho de (MANCO; FELIPE, 2019). O modelo consiste em uma cinética de potência simples, fornecendo um ferramenta útil para desenvolver um modelo de simulação que converge facilmente e é isento de produtos intermediários. Além disso, o modelo está em bom acordo com o que é conhecido sobre o mecanismo de hidrogenação de óleos vegetais.

Entretanto, os autores não levaram em conta o efeito da pressão de hidrogênio e da resistência à transferência de massa, fazendo com que haja erros embutidos no modelo; todavia, pode-se discutir que a pressão não aumentará muito o rendimento da reação, pois a mesma ocorre na interface da fase líquida do óleo com a fase gasosa do hidrogênio, além disso, o trabalho de (PLAZAS-GONZALEZ; GUERRERO-FAJARDO; SODRE, 2018) mostra que não há muita mudança no rendimento dos produtos a partir de uma certa pressão, como demonstra a **Figura 7**.

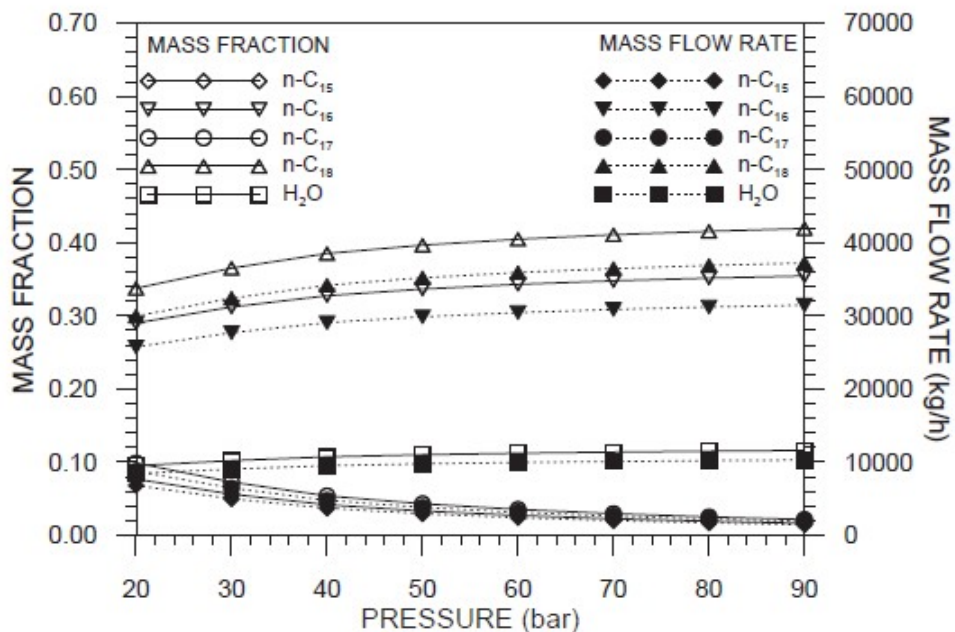


Figura 7: Análise da Pressão no Reator - Hidrogenação de Óleo Vegetal - (PLAZAS-GONZALEZ; GUERRERO-FAJARDO; SODRE, 2018)

Nota-se que para pressões maiores que 40 bar, não há grandes alterações de rendimento para o diesel verde. Tomando a fração de C18, por exemplo, observa-se que para 40 bar há uma fração mássica no produto de 38 %, enquanto que para 80 bar, esta fração é de 42

%. Em outras palavras, ao dobrar a pressão de operação, o ganho no produto é de apenas 4 %, tornando o custo de compressão ao se trabalhar nessa condição não inteiramente viável.

Adicionalmente, pode-se observar que para a fração de C17, há uma redução no rendimento de 6 % para 2 %, assim, não se pode afirmar que a pressão irá produzir mais ou menos diesel verde, mas sim alterará a composição final dos alcanos que compõem o HVO.

Nessa simplificação, considera-se as reações de hidrogenação dos triglicerídeos insaturados (trilinoleína e trioleína) e as reações de desoxigenação e de descarboxilação, que resultam na produção direta dos hidrocarbonetos de cadeia longa (formando o diesel verde), do propano, da água e do dióxido de carbono. O mecanismo proposto é representado na **Tabela 4**.

Tabela 4: Modelo Cinético - Hidrogenação

Hidrogenação das Insaturações		
Trilinoleína (LLL)	$C_{57}H_{98}O_6 + 6 H_2 \longrightarrow C_{57}H_{110}O_6$	$r_1 = k_1 \cdot C_{LLL}$
Trioleína (OOO)	$C_{57}H_{104}O_6 + 3 H_2 \longrightarrow C_{57}H_{110}O_6$	$r_2 = k_2 \cdot C_{OOO}$
Desoxigenação		
Tripalmitina (PPP)	$C_{51}H_{98}O_6 + 12 H_2 \longrightarrow 3 C_{16}H_{34} + C_3H_8 + 6 H_2O$	$r_3 = k_3 \cdot C_{PPP}$
Triestearina (SSS)	$C_{57}H_{110}O_6 + 12 H_2 \longrightarrow 3 C_{18}H_{38} + C_3H_8 + 6 H_2O$	$r_4 = k_4 \cdot C_{SSS}$
Descarboxilação		
Tripalmitina (PPP)	$C_{51}H_{98}O_6 + 3 H_2 \longrightarrow 3 C_{15}H_{32} + C_3H_8 + 3 CO_2$	$r_5 = k_5 \cdot C_{PPP}$
Triestearina (SSS)	$C_{57}H_{110}O_6 + 3 H_2 \longrightarrow 3 C_{17}H_{36} + C_3H_8 + 3 CO_2$	$r_6 = k_6 \cdot C_{SSS}$

(MANCO; FELIPE, 2019)

Com os dados cinéticos desse modelo, foi possível atribuir mais rigor na simulação, já que as constantes de Arrhenius obtidas e apresentadas na **Tabela 5** permitiram que houvesse a inclusão da temperatura na modelagem, possibilitando uma análise de como essa variável impactará no rendimento e no consumo energético dessa etapa.

Tabela 5: Parâmetros Cinéticos - Hidrogenação

Parâmetro Cinético	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
E_a (kJ/mol)	149,9	162,5	147,4	149,1	150,6	169,2
k_0 (1/s)	$9,4 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^{13}$	$3,8 \cdot 10^{10}$	$5,6 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$8,2 \cdot 10^{11}$

(MANCO; FELIPE, 2019)

Em relação a cinética adotada, pode-se realizar as seguintes hipóteses:

- Todas as reações acontecem em paralelo;
- Na medida em que as reações ocorrem, a velocidade de cada uma é afetada diretamente pela concentração de triglicerídeo a que ela está relacionada e, portanto, pode-se especular que há uma etapa intermediária que limita a velocidade global da reação;
- A trilinoleína e a trioleína, ao serem hidrogenadas, se transformam em triestearina, e esta, por sua vez, passa pela reação de desoxigenação que dá origem ao biopropano. Portanto, óleos vegetais que possuem maior concentração desses compostos, apresentarão um maior consumo de hidrogênio, além de reduzir a velocidade global de reação;
- A concentração de hidrogênio não é um fator limitante para a taxa reacional, uma vez que as cinéticas envolvidas são de primeira ordem em relação aos triglicerídeos. Normalmente, esta rota é executada com excesso de hidrogênio. Esse excesso garante que a concentração de hidrogênio não restrinja a velocidade da reação.
- Com a adição do reciclo no processo, pode-se dizer que a simulação também está modelada com excesso de hidrogênio, fazendo com que a cinética dependa apenas da quantidade disponível de triglicerídeos no reator;
- A reação de hidrogenação da trioleína parece ter preferência em relação às demais, devido a sua maior constante cinética.

Na literatura é possível encontrar artigos que trazem informações de que o processo de hidrogenação ocorre em altas pressões, de 30 até 50 bar, como ([FERNÁNDEZ-VILLAMIL; PANIAGUA, 2018](#)), ([CAVALCANTI et al., 2022](#)) e ([KIEFEL; LÜTHJE, 2018](#)). Portanto, como não é possível analisar a influência da pressão através do modelo cinético proposto, uma pressão de 40 bar foi fixada, pois ao analisar o gráfico do trabalho de ([PLAZAS-GONZALEZ; GUERRERO-FAJARDO; SODRE, 2018](#)), nota-se que não haveria muito ganho de rendimento a partir dessa pressão, além disso, o custo gerado pela compressão do hidrogênio até as condições do reator seria maior.

A **Figura 8** representa o fluxograma da primeira etapa de separação desenvolvida na simulação.

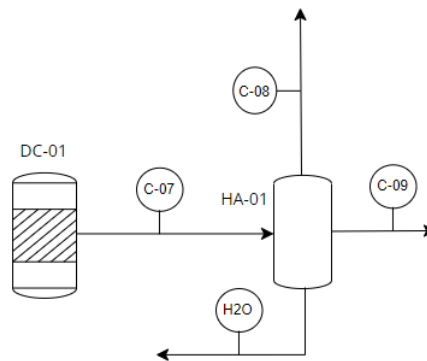


Figura 8: Primeira Etapa de Separação - Hidrogenação - Destilação Criogênica

O processo de separação é dividido em três etapas. Na primeira, um flash trifásico HA-01 é responsável por separar os componentes leves - CO_2 , propano e hidrogênio - em uma corrente gasosa (C-08), dos componentes pesados, compostos por duas correntes líquidas, a C-09, constituída por diesel verde, óleo vegetal não reagido e uma pequena fração de propano, e a H2O, formada por água; como a solubilidade desses compostos na água é baixa, pode-se extrair grande parte da água gerada na reação nesse flash, com um simples processo de decantação, por exemplo. O flash opera em uma temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$ e em uma pressão de 40 bar; apesar da pressão se manter constante, a menor temperatura atribuída a esse equipamento permite um resfriamento da corrente de saída do reator, transformando-a em uma corrente bifásica.

Pode-se discutir que, como a reação ocorre a uma temperatura superior a $300\text{ }^\circ\text{C}$, o resfriamento dessa corrente até $40\text{ }^\circ\text{C}$ no flash fará com que haja grande perda de energia térmica e, portanto, há aqui uma possibilidade de aproveitamento energético, por meio de uma integração. É possível fazer com que essa corrente quente aqueça algumas correntes do processo e torne a rota mais otimizada ambiental e economicamente. O Aspen Plus permite a análise de integração energética e, como resultado, demonstra o quanto poderia ser economizado em utilidades no processo. Essa análise será discutida na sessão de resultados.

A **Figura 9** está representado o fluxograma da segunda etapa de separação desenvolvida na simulação.

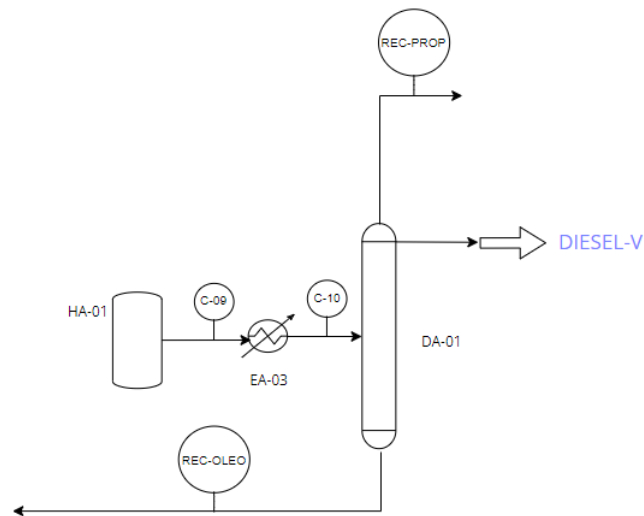


Figura 9: Segunda Etapa de Separação - Hidrogenação - Destilação Criogênica

Na segunda etapa, para tratar a corrente composta pela mistura de diesel verde e óleo residual, a corrente C-09 é aquecida até 200 °C no trocador EA-03 e então encaminhada para a torre de destilação DA-01 onde pode-se recuperar uma pequena parcela de propano (cerca de 20 %), que não foi separada juntamente da fase gasosa do flash HA-01. Além disso, a coluna possibilita a recuperação dos triglicerídeos não reagidos, fazendo com que haja um reciclo para o começo do processo e, conseqüentemente, maior rendimento de propano, agregado a um menor custo com a matéria prima. A coluna de destilação foi projetada como uma RadFrac, a partir de cálculos de equilíbrio, com 12 estágios e uma razão de refluxo de 2,5 molar. O condensador opera em 1 bar e uma temperatura de 165 °C. Com essas condições, foi possível realizar uma separação eficiente dos componentes, buscando otimizar a recuperação dos triglicerídeos não reagidos e garantir uma boa separação de diesel verde e bioGLP.

Com a corrente gasosa de saída do flash HA-01 (C-08), surge o desafio de separar hidrogênio, gás carbônico e a maior parcela do propano gerado na reação. Para isso, foram estudados duas formas: a destilação criogênica, largamente utilizada na indústria petroquímica e com altos custos energéticos, devido a necessidade de se obter temperaturas abaixo de -100 °C e a separação por captura de CO₂ através de uma coluna de absorção com o solvente de monoetilamina (MEA), um dos métodos mais bem estabelecido para esse fim, sendo extremamente promissor para atingir emissões de carbono próximas de zero. As aminas possuem grande afinidade com o CO₂, boa relação custo benefício e

possibilidade de regeneração térmica. Nessa seção, será abordada apenas a destilação criogênica, e posteriormente, será dedicada uma seção à captura de CO₂ com MEA.

A **Figura 10** representa o fluxograma da terceira etapa de separação desenvolvida na simulação.

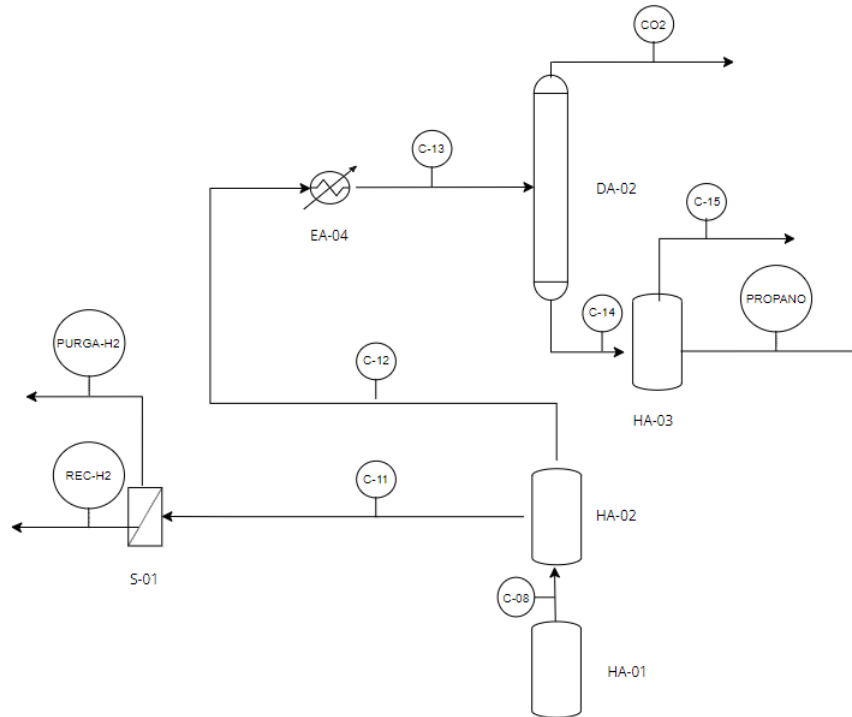


Figura 10: Terceira Etapa de Separação - Hidrogenação - Destilação Criogênica

Realiza-se primeiro a recuperação do hidrogênio, em um flash criogênico HA-02, numa temperatura de -135 °C e pressão de 40 bar - a mesma que ocorre a reação. Com isso, pode-se recuperar a maior parte do hidrogênio não reagido, realizando o reciclo. Foi necessário gerar purga de hidrogênio, para não haver acúmulo de massa do mesmo nas iterações do modelo matemático da simulação, e assim, obter-se a convergência. Esse processo foi realizado no separador S-01.

A corrente contendo propano e hidrogênio (C-12) é direcionada para a torre de destilação DA-02, onde o propano é recuperado como produto de fundo, e o gás carbônico é separado como corrente de topo. A coluna de destilação foi projetada a partir de cálculos de equilíbrio, com 30 estágios e uma razão de refluxo de 2,95 molar. O condensador opera em uma pressão de 40 bar. Foi utilizado um bloco tipo RadFrac tanto para a DA-01, quanto para a DA-02, e os parâmetros escolhidos foram calculados a partir de modelos preliminares do tipo DSTWU, que geraram valores de refluxo e número de estágios

mínimos para as especificações desejadas em cada separação.

A corrente de propano é encaminhada para um flash, HA-03, a fim de remover toda a água que restou na mesma, que opera em uma temperatura de 100 °C e em uma pressão de 40 bar. Para realizar a mistura da corrente de propano recuperada a partir da coluna DA-01 (REC-PROP) com a da coluna DA-02 (PROPANO), foi necessário realizar um processo de expansão na válvula VA-01 para a corrente PROPANO, de 40 bar até 5 bar, e um processo de compressão para a corrente REC-PROP, de 1 até 5 bar, pois assim haverá atendimento da especificação de pressão para o envasamento do bioGLP. A corrente segue para um último flash (HA-04) operando em 20 °C e 5 bar, responsável por remover resíduos de diesel verde, formando, por fim, a corrente final de bioGLP. A **Figura 11** representa o fluxograma da etapa final de separação desenvolvida na simulação.

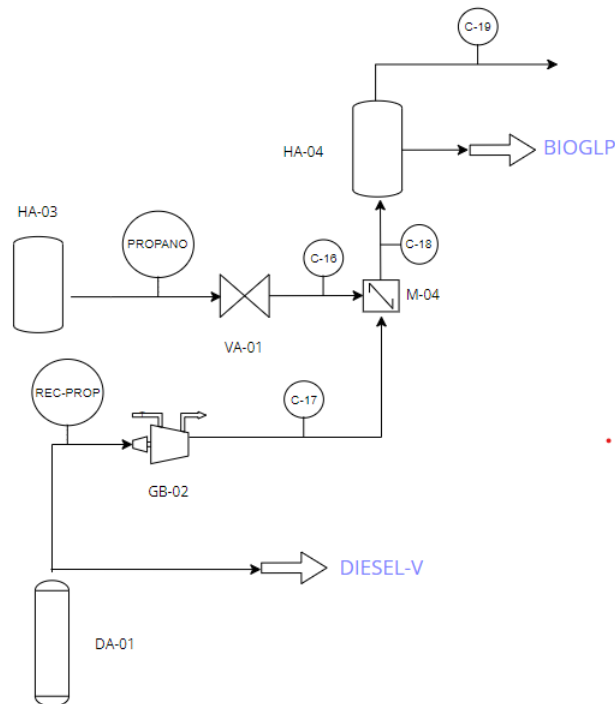


Figura 11: Terminação - Hidrogenação - Destilação Criogênica

O fluxograma de processo para essa simulação se encontra no **Anexo A**, na seção **A.1**.

6.2 Captura de CO₂ com Monoetanolamina

6.2.1 Modelagem e Simulação

6.2.1.1 Modelo Termodinâmico

Para essa simulação, foram utilizados dois modelos termodinâmicos. Com exceção da etapa de separação por coluna de absorção química com monoetanolamina, em todas as demais etapas foi utilizado o modelo de Peng Robinson, pois prediz com precisão o comportamento do equilíbrio gás-líquido dos triglicérides em alta pressão (ARVELOS *et al.*, 2014). Já para a etapa de separação com coluna de MEA, foi utilizado o modelo ENRTL-RK para a avaliação das propriedades termodinâmicas na fase líquida, pois é um modelo que leva em consideração a forte não idealidade da fase líquida devido à presença de íons, além disso, um número significativo de trabalhos relata a Electrolyte Non-Random Two Liquid (ENRTL) para ser o modelo mais adequado para a descrição das interações eletrolíticas presentes no sistema (CO₂)-MEA-(H₂O) (AUSTGEN *et al.*, 1989), (LAWAL *et al.*, 2009), (ERRICO *et al.*, 2016); no modelo ENRTL-RK, o modelo ENRTL é acoplado com a equação de estado de Redlich-Kwong (RK) para o cálculo das não idealidades da fase vapor/gás.

6.2.1.2 Descrição da Simulação

Para o processo de hidrogenação de óleo vegetal com captura de CO₂ com monoetilamina, há três etapas de simulação. A primeira diz respeito ao condicionamento das correntes de entrada para as condições de operação do reator, onde são misturados óleo vegetal e hidrogênio com suas respectivas correntes residuais de reciclo.

A segunda trata da etapa reacional, onde ocorre a quebra das moléculas de triglicérides em hidrocarbonetos na faixa do diesel verde (C15 até C18), propano, água e gás carbônico.

Por fim, a terceira diz sobre a etapa de separação - dividida em duas partes, em que a primeira trata da recuperação de óleo vegetal não reagido e do diesel verde através de uma coluna de destilação e a segunda trata da recuperação do propano através da eliminação do CO₂ com o tratamento da corrente gasosa por uma torre de absorção química com monoetanolamina como solvente.

Na **Figura 12** está representado o fluxograma da etapa pré-reacional e reacional desenvolvidas na simulação:

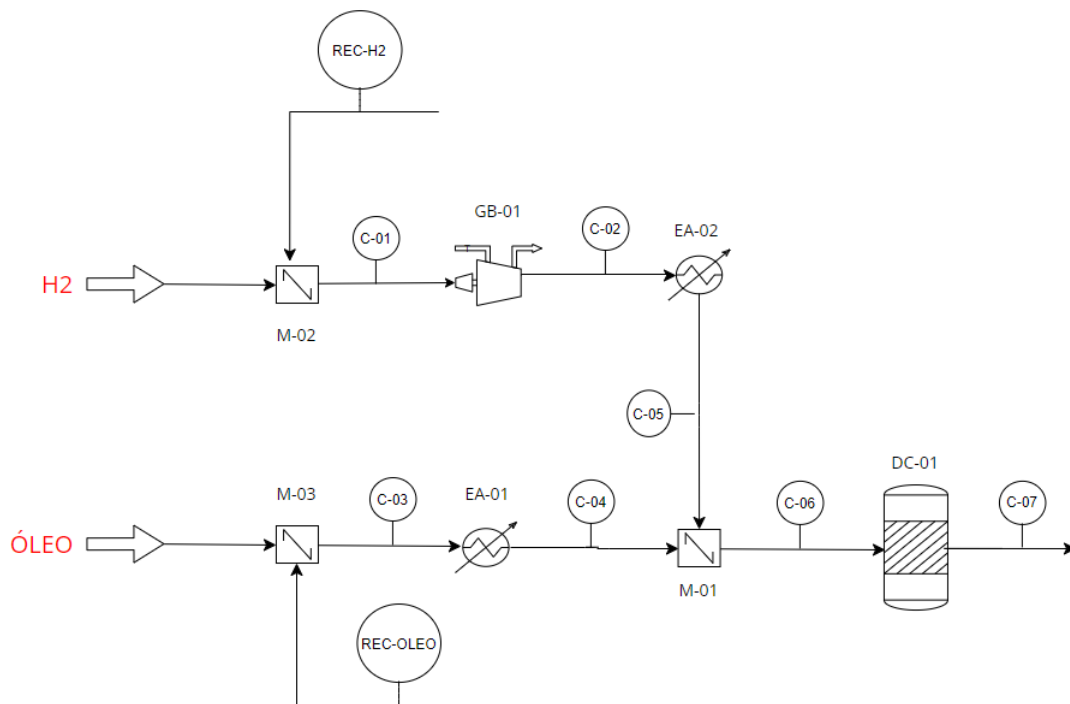


Figura 12: Etapas Inicial e Reacional - Hidrogenação - Separação com MEA

O início do processo ocorre da mesma forma que a descrita na simulação por separação criogênica; entretanto, pode-se afirmar que houve alteração nas vazões de recuperação tanto do hidrogênio quanto do óleo vegetal.

Isso se deve à implementação da coluna de MEA, pois, assim, foi possível recuperar uma fração maior de hidrogênio não reagido do que na simulação com destilação criogênica. Ou seja, foi possível reduzir a vazão de entrada dessa matéria-prima, considerando que a corrente de reciclo garantirá o excesso de hidrogênio necessário para a reação ocorrer.

A **Tabela 6** mostra as condições das correntes de entrada, assim como das correntes de reciclo e de mistura, para o hidrogênio e o óleo vegetal.

Tabela 6: Correntes de Entrada e de Reciclo - Separação com MEA

Corrente	H2	REC-H2	C-05	OLEO	REC-OLEO	C-04
De		S-01	EA-02		DA-01	EA-01
Para	M-02	M-02	M-01	M-03	M-03	M-01
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Líquida	Líquida	Líquida
Temperatura (°C)	50,0	-130,0	350,0	25,0	526,0	350,0
Pressão (bar)	20	40	40	1	1	1
Vazão Mássica (kg/h)	50,0	185,6	235,6	1000,0	1563,8	2563,8
Vazão Mássica (kg/h)	H2	REC-H2	C-05	OLEO	REC-OLEO	C-04
Tripalmitina	0,00	0,00	0,00	419,70	680,41	1100,11
Trilinoleína	0,00	0,00	0,00	80,00	10,16	90,16
Triestearina	0,00	0,00	0,00	37,50	819,94	857,44
Trioleína	0,00	0,00	0,00	462,80	14,29	477,09
Hidrogênio	50,00	184,42	234,42	0,00	0,00	0,00
Propano	0,00	0,31	0,31	0,00	0,00	0,00
C15H32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
C16H34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39	0,39
C17H36	0,00	0,00	0,00	0,00	1,20	1,20
C18H38	0,00	0,00	0,00	0,00	37,40	37,40
H2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	0,00	0,89	0,89	0,00	0,00	0,00

A etapa reacional dessa simulação não teve alterações de parâmetros quando comparada com a simulação que utiliza a destilação criogênica, houve apenas alteração nos resultados obtidos na simulação, que ocorreram em função das correntes de recuperação tanto do hidrogênio, quanto do óleo não reagido. Essa alteração, relacionada, principalmente, aos resultados finais da simulação como rendimento, emissão de CO₂ e consumo energético, será discutida da seção de resultados dessa rota.

Na etapa de separação, surgem as alterações mais representativas em comparação com a simulação que utiliza a destilação criogênica. O processo de separação é dividido em três etapas. Na primeira, um flash trifásico HA-01 é responsável por separar os componentes leves - CO₂, propano e hidrogênio - em uma corrente gasosa (C-08), de duas correntes líquidas dos componentes pesados (C-09) - diesel verde, óleo vegetal não reagido e uma pequena fração de propano - e água. O flash opera em uma temperatura de 30 °C e em

uma pressão de 40 bar. Na **Figura 13** está representado o fluxograma da primeira e da segunda etapa de separação desenvolvidas na simulação:

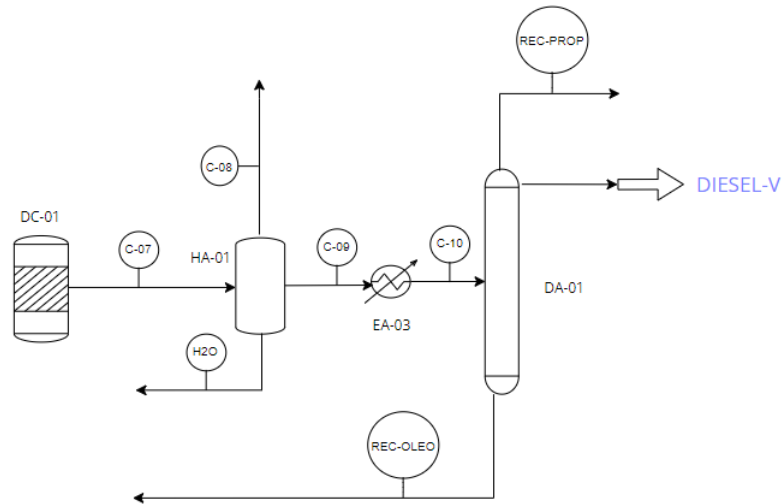


Figura 13: Primeira e Segunda Etapas de Separação - Hidrogenação - Separação com MEA

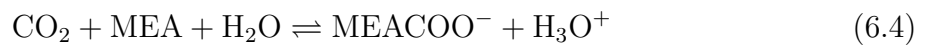
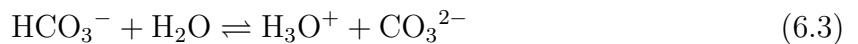
Na segunda etapa, para tratar a corrente composta pela mistura de diesel verde e óleo residual, a corrente C-09 foi encaminhada para a torre de destilação DA-01 onde pode-se obter a recuperação de uma pequena parcela de propano que não é separada na fase gasosa do flash HA-01, além de triglicerídeos não reagidos, gerando o reciclo de óleo vegetal. A coluna de destilação foi projetada a partir de cálculos de equilíbrio, com 12 estágios e uma razão de refluxo de 1,2 molar. O condensador opera em 1 bar e uma temperatura de 165 °C. Com essas condições, foi possível realizar uma separação eficiente dos componentes.

Já na terceira etapa, com a corrente gasosa C-08 de saída do flash HA-01, rica em CO₂, propano e hidrogênio, dá-se o seguimento para o trocador de calor EA-05, onde é aquecida até 38 °C, e é então encaminhada para a coluna de absorção DA-02, onde se inicia o processo de separação por MEA.

A cinética reacional e o processo de design dessa etapa foram avaliados a partir dos estudos de (MADEDDU; ERRICO; BARATTI, 2019).

Devido à natureza reativa do processo, um conjunto adequado de reações deve ser especificado no simulador. Conforme relatado em trabalhos sobre captura de CO₂ com MEA, tanto reações cinéticas quanto de equilíbrio estão envolvidas (ERRICO et al., 2016).

Para a simulação, um conjunto que inclui três reações de equilíbrio iônico e duas reações cinéticas reversíveis envolvendo o CO₂ foram incluídas e estão representadas abaixo:



No que diz respeito às reações de equilíbrio, para a determinação das constantes de equilíbrio em função da temperatura, a abordagem rigorosa usando a mudança de energia livre padrão de Gibbs foi usada neste trabalho, atualizando o ΔG^o para os dois íons MEA⁺ e MEACOO⁻ com os valores informados na diretriz AspenTech para esse tipo de processo (ASPEN, 2008). Já para as reações cinéticas, a expressão padrão no simulador é a lei de potência clássica, onde as constantes cinéticas são expressas por meio da lei de Arrhenius; os parâmetros para a avaliação das constantes cinéticas para a reação na **Reação 6.4** foram retirados do trabalho de (ERRICO et al., 2016), enquanto os parâmetros para a reação na **Reação 6.5** foram retirados de (PINSENT; PEARSON; ROUGHTON, 1956).

A porcentagem mássica da MEA em solução aquosa foi avaliada com relação à absorção de CO₂. A faixa de porcentagem mássica avaliada foi de 10 a 30 % m/m, já que devido à característica corrosiva da MEA, não é recomendado empregar soluções com quantidades superiores a 32 % m/m, segundo as avaliações realizadas no trabalho de (MITRA, 2015). Analisando-se a eficiência de remoção do CO₂ na simulação, notou-se a necessidade de utilizar uma concentração maior, pois para baixas concentrações, a coluna deveria ter uma altura extremamente grande e, portanto, se tornaria inviável. A porcentagem mássica fixada para o solvente de MEA foi de 30 % m/m.

Uma vez que a caracterização das correntes e as reações são definidas, o próximo passo é descrever o que ocorre em cada coluna. Devido à natureza complexa do processo

que envolve vários fenômenos diferentes, para obter uma descrição matemática correta do sistema, é necessário utilizar um modelo capaz de descrever simultaneamente a termodinâmica não ideal, a química das reações, a transferência na interface, o transporte de componentes nas duas fases e a dinâmica dos fluídos.

Em relação ao uso de colunas do tipo de equilíbrio na simulação, essa abordagem assume que as fases líquida e gasosa estão em contato íntimo por tempo suficiente para o estabelecimento do equilíbrio entre as correntes que saem de cada estágio. No caso da absorção do CO_2 , a suposição de equilíbrio de fase é inadequada, devido à presença simultânea de transferência de massa e reações químicas. Por isso, a abordagem mais utilizada nesse caso é a chamada *Rate Based Model*. Esse modelo foi escolhido para a descrição tanto do absorvedor quanto do stripper.

A terceira etapa foi dividida em duas seções interligadas, ou seja, a absorção, onde o CO_2 é transferido da fase gasosa para a líquida, e o stripping, onde o solvente é recuperado. Na absorção, o gás rico em CO_2 entra no fundo do absorvedor DA-02, onde flui em um arranjo em contracorrente com o solvente líquido. A corrente gasosa sai no topo da coluna e segue para o flash HA-02, que realiza a separação do propano e do hidrogênio, além de remover água que foi transferida da corrente líquida durante o processo de absorção. Com isso, pode-se recuperar o hidrogênio não reagido, fechando o reciclo para o começo do processo. Na **Figura 14** está representado o fluxograma da terceira etapa de separação desenvolvida na simulação:

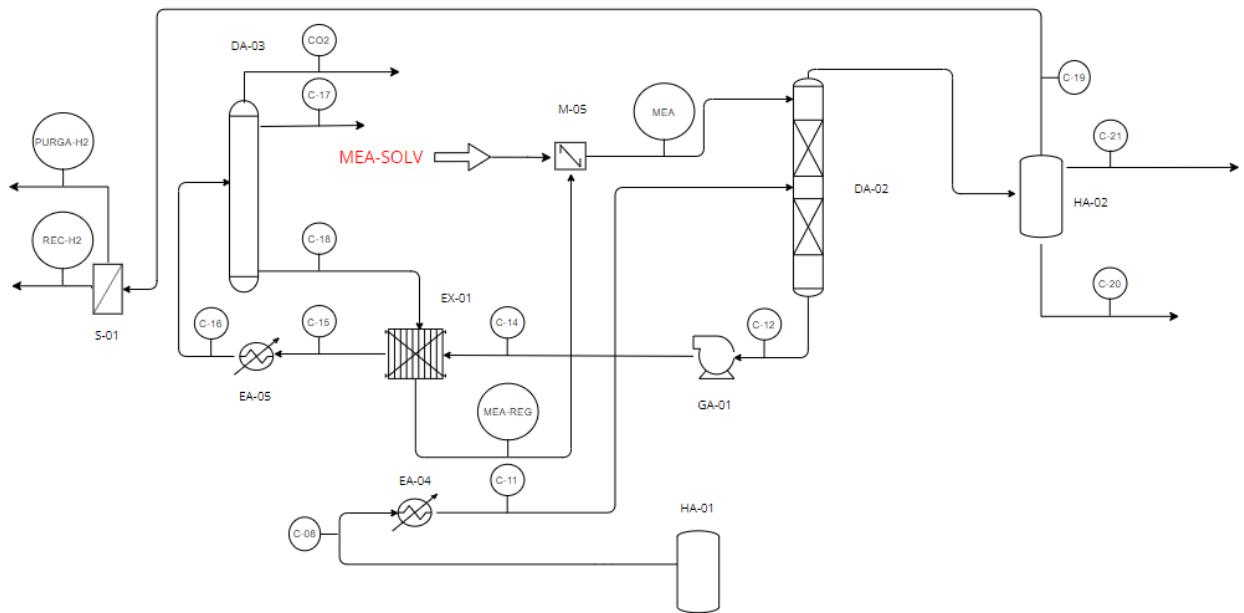


Figura 14: Terceira Etapa de Separação - Hidrogenação - Separação com MEA

O solvente rico em CO_2 do fundo do absorvedor é então bombeado (GA-01) para trocadores de calor (EX-1 e EA-05), onde sua temperatura é elevada, preparando a corrente para a etapa de recuperação do solvente na coluna DA-03. O líquido flui em contracorrente com o vapor gerado pelo refervedor. Neste caso, o CO_2 é transferido da fase líquida para a fase de vapor. No topo da coluna, uma corrente gasosa composta principalmente por CO_2 e H_2O entra em um condensador parcial onde o CO_2 é concentrado. O solvente pobre que sai do fundo é parcialmente vaporizado no refervedor e enviado para o trocador de calor (EX-1), o qual fornece calor sensível para a alimentação da coluna. O solvente é então reciclado para o topo do absorvedor.

Tanto o absorvedor quanto o stripper são colunas empacotadas, pois os recheios proporcionam maior área de contato e menor queda de pressão. O empacotamento escolhido para ambas as colunas é Sulzer Mellapak 250Y, de acordo com o recomendado por (MADDEDDU; ERRICO; BARATTI, 2019).

A temperatura de entrada do solvente, assim como sua composição, influenciam diretamente no projeto da coluna, além também da temperatura de entrada da corrente gasosa, a ser fixada pelo trocador EA-05. O solvente deve ser alimentado na coluna de absorção a uma temperatura superior à do gás, para que não ocorram condensações de hidrocarbonetos, levando à perda de produto, além disso, a presença de hidrocarbone-

tos líquidos também pode causar a formação de espuma, prejudicando a transferência de massa (MITRA, 2015). A temperatura de entrada do solvente no absorvedor foi fixada em 40 °C, enquanto a da corrente gasosa foi fixada em 38 °C.

Ambas as colunas, DA-02 e DA-03, possuem 20 estágios. Seus diâmetros foram estimados pelo simulador, com objetivo de manter o fator de inundação inferior a 80 %, para a DA-02, foi utilizado um diâmetro de 0,39 m, enquanto para a DA-03, foi utilizado um diâmetro de 0,58 m. Em relação às alturas das colunas, foi-se aumentando seus valores a fim de adequar a quantidade de CO₂ removido e de MEA regenerado; para a DA-02, foi determinada uma altura de 4 m por altura de recheio, e para a DA-03, uma altura de 1,76 m por altura de recheio.

Para realizar a mistura da corrente de propano recuperada a partir da coluna DA-01 (REC-PROP) com a da coluna DA-02 (PROPANO), foi necessário realizar uma separação da corrente de topo da DA-02 (C-13), através do flash HA-03 (operando em -130 °C e 40 bar), em propano (C-20), água (C-21) e hidrogênio (C-16) - dando origem ao reciclo de hidrogênio. Nesse ponto, acontece uma separação criogênica; apesar de essa simulação estar avaliando uma rota tecnológica em contraponto à criogenia, nesse caso, ela foi necessária para realizar a separação entre o propano e o hidrogênio, ou seja, compostos muito leves com pontos de ebulição baixos.

Apesar do uso da destilação criogênica nesse caso, ainda há a possibilidade de comparar as duas simulações realizadas de hidrogenação de óleo vegetal, pois, em cada uma delas, foram usadas rotas tecnológicas diferentes para a remoção do CO₂ presente no sistema. Isso irá resultar em diferentes recuperações de produtos e matérias-primas, além de diferentes consumos energéticos.

Por fim, a corrente de mistura (C-22) entra no flash HA-03, que opera em 20 °C e 5 bar, responsável por eliminar a água residual e algumas impurezas, gerando a corrente final de biopropano (BIO-GLP). A **Figura 15** ilustra a etapa final do processo de separação para essa simulação.

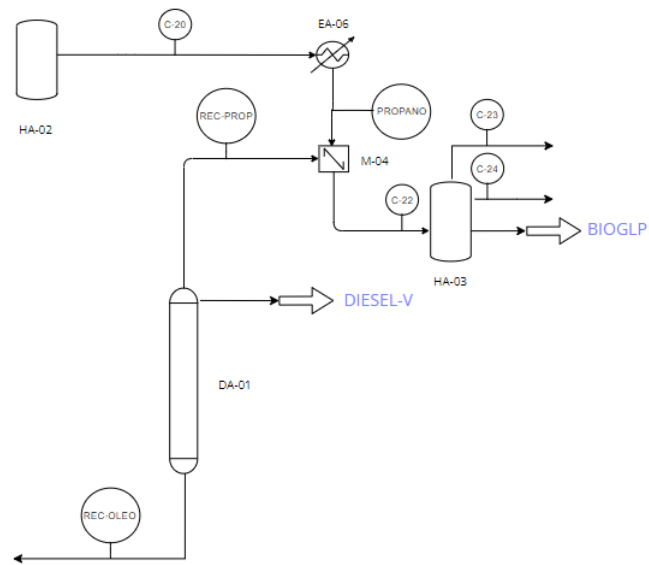


Figura 15: Terminação - Hidrogenação - Separação com MEA

O fluxograma de processo para essa simulação se encontra no **Anexo A**, na seção **A.2**.

7 ROTA TECNOLÓGICA - DESIDRATAÇÃO DE GLICERINA

Para essa rota tecnológica, foi avaliada a desidratação da glicerina, um abundante resíduo da produção do biodiesel. A glicerina é apresentada como uma solução em água, sendo que sua composição em massa influencia diretamente o consumo energético do processo. Além disso, pode-se discutir que há uma influência da carga de matéria prima nos parâmetros de saída de processo, como rendimento, consumo energético e geração de emissões. Foi realizada uma análise dessas variáveis a fim de se entender a interferência das mesmas nessa rota tecnológica. A **Figura 16** representa a estrutura de rede avaliada nessa rota.

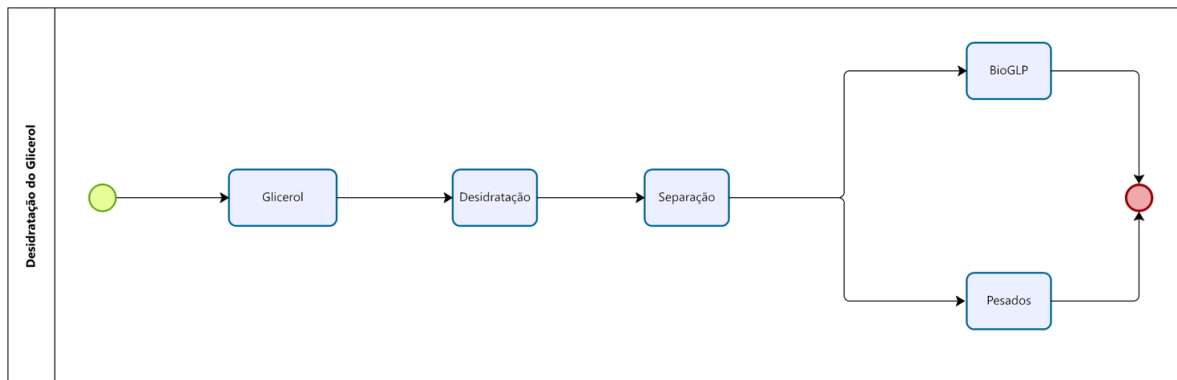


Figura 16: Estrutura de Rede - Desidratação da Glicerina

7.1 Modelagem e Simulação

7.1.1 Modelo Termodinâmico

Para essa simulação, foi utilizado o modelo termodinâmico de Peng-Robinson. Este método é recomendado para aplicações de processamento de gás, refinarias e petroquímicas. Exemplos de aplicações incluem plantas de gás, torres de petróleo e plantas de etileno. No caso da desidratação da glicerina, haverá diversos hidrocarbonetos a serem tratados em pressões relativamente altas e, portanto, o modelo escolhido se mostra uma opção adequada. Em relação aos compostos e seus respectivos parâmetros termodinâmicos, não foi necessário adicionar nenhuma informação no Aspen Plus, pois o seu banco de dados já possuía as propriedades necessárias.

7.1.2 Descrição da Simulação

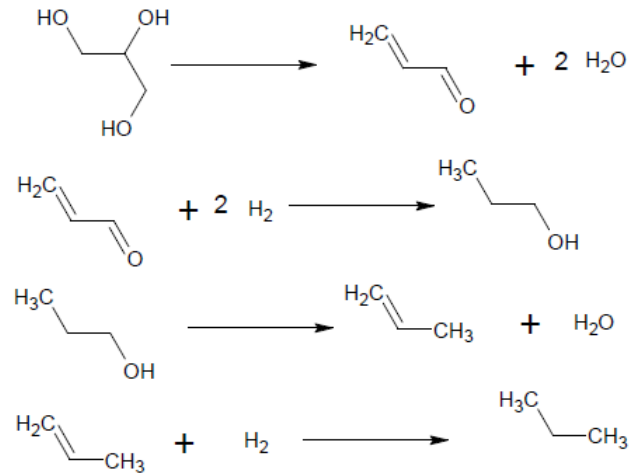
Para o processo de desidratação de glicerina, há duas etapas de simulação. Na primeira, a etapa reacional, foram modelados quatro reatores que representam as reações que acontecem ao longo do processo, sendo duas delas reações de desidratação e as outras duas de hidrogenação.

Na segunda, a etapa de separação, há a recuperação do biopropano produzido, além de reagentes que não foram consumidos no processo e são devolvidos para o início, através de um reciclo.

Essa rota foi modelada baseando-se nos estudos de (HULTEBERG; LEVEAU, 2020), o qual utilizou os resultados dos seus próprios estudos anteriores, como (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008), para testar o comportamento do sistema proposto de forma integrada através de uma planta de escala demonstrativa. É importante destacar que esses estudos levaram à publicação da patente *EP 2 358 653 B1* (HULTEBERG, 2010).

O processo que será objeto de estudo nesta seção é baseado na conversão de fase gasosa da glicerina em biopropano, sendo, portanto, uma outra forma de se obter o bioGLP. O mecanismo de reações para transformar a glicerina em propano, segue o seguinte fluxo: a glicerina é desidratada e convertido em acroleína, que, por sua vez, passa por uma hidrogenação e se converte em propanol, o qual passa por mais um processo de desidratação e se converte em propeno, que, por fim, passa por mais uma hidrogenação para se converter em propano. O mecanismo pode ser visualizado na **Figura 17**.

Main reactions



Possible side-products

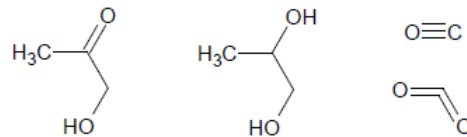


Figura 17: Reações - Transformação de Glicerina em Propano e os Subprodutos (Acetol, Propilenoglicol, Monóxido de Carbono e Dióxido de Carbono). - (HULTEBERG; LEVEAU, 2020)

Para todas as reações há etapas intermediárias ainda não muito estudadas na literatura. Portanto, optou-se por tratar cada uma delas com uma abordagem diferente, a fim de comparar os resultados obtidos na simulação com os experimentos de (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008).

Na **Figura 18** está representado o fluxograma da etapa pré-reacional desenvolvida na simulação.

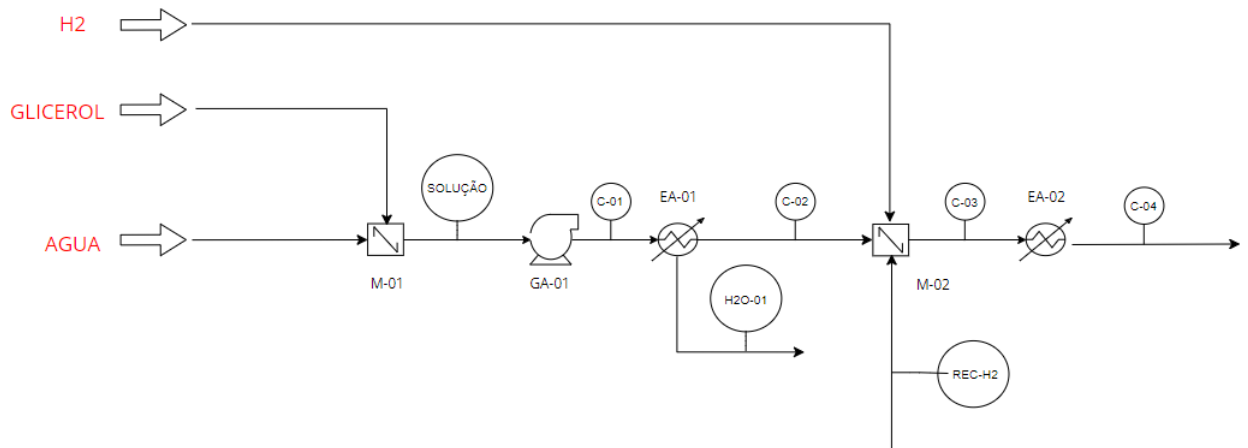


Figura 18: Etapa Pré-Reacional - Desidratação

Inicialmente, há a mistura da corrente de glicerina com água, formando a solução a ser tratada ao longo da simulação; essa mistura acontece no misturador M-01 e, é importante destacar que esse arranjo foi organizado dessa forma a fim de avaliar a influência da concentração de glicerina na solução com os parâmetros de saída fundamentais do processo, como rendimento, energia consumida e geração de emissões.

Assim, a mistura segue para o processo de pressurização e aquecimento, na bomba GA-01 e no trocador EA-01, respectivamente. A bomba garante uma pressão de 12 bar para o início do processo, enquanto o trocador leva a corrente até a temperatura de 110 °C, fazendo com que seja possível a separação de grande parte da água presente na solução, reduzindo custos energéticos de compressão e trocas térmicas, além de garantir uma melhor atmosfera reacional à jusante.

Por fim, tem-se a mistura das correntes de hidrogênio (H₂), de glicerina (C-02) e de recuperação do hidrogênio não reagido (REC-H₂) nos reatores. Inicialmente, foi considerado que a corrente de glicerina é composta por uma solução em água de 20 % em massa de glicerina, assim como nos estudos de (HULTEBERG; LEVEAU, 2020). A caracterização dessas correntes está representada na **Tabela 7**.

Tabela 7: Correntes de Entrada - Desidratação da Glicerina

Corrente	AGUA	GLICEROL	SOLUCAO	C-02	H2	REC-H2	C-03
De			M-01	EA-01		S-01	M-02
Para	M-01	M-01	GA-01	M-02	M-02	M-02	EA-02
Fase	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Vapor	Vapor	-
Temperatura (°C)	25,0	25,0	14,9	110,0	50,0	50,0	74,4
Pressão (bar)	1	1	1	1	20	20	12
Vazão Mássica (kg/h)	4000,0	1000,0	5000,0	1091,6	55,0	89,6	1236,1
Vazão Mássica (kg/h)	AGUA	GLICEROL	SOLUCAO	C-02	H2	REC-H2	C-03
Glicerina	0,00	1000,00	1000,00	1000,00	0,00	0,00	1000,00
Acroleína	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	4000,00	0,00	4000,00	91,59	0,00	0,00	91,59
H2	0,00	0,00	0,00	0,00	55,00	87,65	142,65
Propanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acetol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,89	1,89
CO2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Álcool Alílico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propanal	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Etano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

A corrente de mistura é encaminhada para o evaporador EA-02, onde chega a uma temperatura de 280 °C, escolhida a partir da análise do processo patenteado ([HULTEBERG, 2010](#)). Um fato importante de se destacar é que a grande maioria dos parâmetros operacionais desse processo foram retirados das poucas informações presentes nessa patente, com exceção de parâmetros cinéticos de cada reação, os quais foram buscados na literatura específica para cada tipo de reação, com catalisadores diferentes. Na **Figura 19** está representado o fluxograma da etapa reacional desenvolvida na simulação.

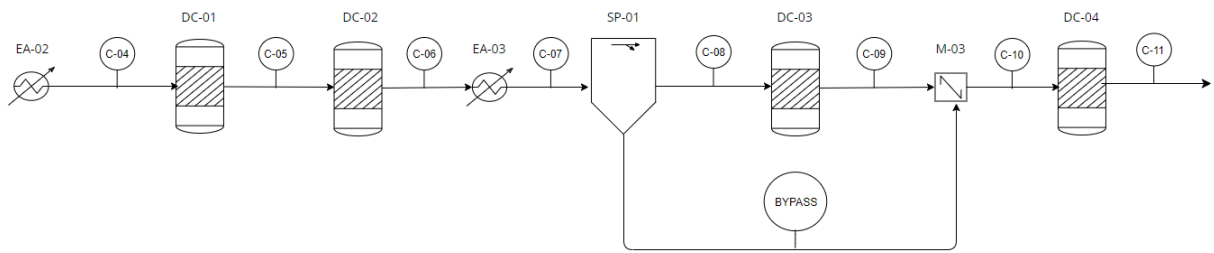


Figura 19: Etapa Reacional - Desidratação

A corrente de saída do evaporador é então encaminhada para o reator DC-01, onde ocorre a primeira reação de desidratação, que trata a conversão da glicerina em acroleína, um aldeído insaturado. O reator opera nas condições obtidas na etapa pré-reacional, com uma temperatura de 280 °C e uma pressão de 12 bar.

É importante salientar que não há uma busca por detalhamento de processo nessa simulação, pois essa rota envolve um grau de maturidade tecnológica muito baixo e, além disso, procura-se aplicar um modelo *surrogate* nos dados essenciais obtidos através desse processo, como rendimento, consumo de matéria prima, demanda energética e geração de emissões. Entretanto, quanto mais robusta for a simulação, maior será a proximidade dos dados obtidos com a realidade, garantindo confiabilidade nos resultados a serem obtidos no modelo de otimização que se servirá dos dados obtidos nesta dissertação. A partir disso, buscou-se informações sobre parâmetros cinéticos de cada reação na literatura a fim de aplicá-los quando possível.

No caso da desidratação da glicerina, o estudo de (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN, 2017) trouxe uma análise cinética da reação em fase gasosa usando catalisador heteropolíácido sólido à base de nanopartículas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SiW₂₀ - Al/Zr₁₀). A partir disso, foi possível obter um modelo cinético de lei de potências, testado em uma faixa de temperaturas adequada a este trabalho de mestrado. Na **Tabela 8** estão os parâmetros considerados para o reator DC-01, sendo o mecanismo de reação proposto representado por:

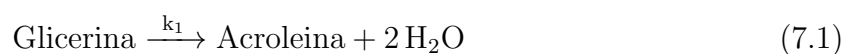


Tabela 8: Parâmetros Cinéticos - Desidratação da Glicerina

Reação	k (m ³ /kg-cat)	E _a (kJ/mol)
1	20,7	46,0
2	12,1	53,3

(TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN, 2017)

Para essa reação, há um rendimento de 54,37 % de glicerina em acroleína, mostrando-se um resultado de acordo com (HULTEBERG; LEVEAU, 2020), que obteve um rendimento de 57,89 % em seu experimento. Na **Tabela 9** estão caracterizadas as correntes de entrada e de saída para esse reator.

Tabela 9: Correntes do Reator DC-01 - Desidratação de Glicerina em Acroleína

Corrente	C-04	C-05
De		
Para	EA-02	DC-01
Fase	DC-01	DC-02
Temperatura (°C)	280,0	280,0
Pressão (bar)	12	12
Vazão Mássica (kg/h)	1236,1	1236,1
Vazão Mássica (kg/h)	C-04	C-05
Glicerina	1000,00	0,06
Acroleína	0,00	543,74
H ₂ O	91,59	461,91
H ₂	142,65	142,65
Propanol	0,00	0,00
Propeno	0,00	0,00
Propano	0,00	0,00
Acetol	0,00	85,88
CO	1,89	1,89
CO ₂	0,00	0,00
Álcool Alílico	0,00	0,00
Propanal	0,00	0,00
Metano	0,01	0,01
Etano	0,00	0,00

Em seguida, a corrente de saída do reator segue para o reator DC-02, onde ocorre a reação de hidrogenação da acroleína, obtendo-se propanol. O reator opera em 180 °C e 11 bar. Para essa reação, optou-se também por uma abordagem cinética, com a ajuda dos estudos de (YOSHITAKE; IWASAWA, 1990). Assim, pode-se obter os parâmetros cinéticos dessa reação, que ocorre em um catalisador de Nb₂O₅ com suporte de platina preparado com uma solução aquosa de H₂PtCl₆ • 6 H₂O. Os parâmetros são ilustrados na **Tabela 10** e o modelo da reação propostos podem ser representados por:



Tabela 10: Parâmetros Cinéticos - Hidrogenação da Acroleína

Reação	k (1/s)	E _a (kJ/mol)
1	1,23E-02	5,0
2	3,73E-03	5,0
3	5,30E-03	7,0

(YOSHITAKE; IWASAWA, 1990)

Para essa reação, há um rendimento de 68,44 % de acroleína em propanol, mostrando-se um resultado totalmente de acordo com (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008), que obteve um rendimento em uma faixa de 70 - 80 % em seu experimento, além disso, em seus estudos, há relatos de um rendimento de 20 % em propanal e 10 % em álcool alílico, resultados também condizentes com os obtidos na simulação, nos valores de 20,11 % e 16,78 %, respectivamente. Na **Tabela 11** estão caracterizadas as correntes de entrada e de saída para esse reator.

Tabela 11: Correntes do Reator DC-02 - Hidrogenação de Acroleína em Propanol

Corrente	C-05	C-06
De		
Para	DC-01	DC-02
Fase	DC-02	EA-03
Temperatura (°C)	280,0	180,0
Pressão (bar)	12	11
Vazão Mássica (kg/h)	1236,1	1236,1
Vazão Mássica (kg/h)	C-05	C-06
Glicerina	0,06	0,06
Acroleína	543,74	2,96
H ₂ O	461,91	461,91
H ₂	142,65	110,72
Propanol	0,00	372,12
Propeno	0,00	0,00
Propano	0,00	0,00
Acetol	85,88	85,88
CO	1,89	1,89
CO ₂	0,00	0,00
Álcool Alílico	0,00	91,26
Propanal	0,00	109,33
Metano	0,01	0,01
Etano	0,00	0,00

Após a reação de hidrogenação, a corrente segue para o trocador de calor EA-03, que aquece a corrente até 210 °C. Em seguida, o processo segue para o separador SP-01. Esse separador foi utilizado apenas como uma forma de não considerar a água presente na corrente C-07 na reação de desidratação no reator DC-03, a fim de inserir os rendimentos mássicos no reator desconsiderando esse componente, deixando a reação na mesma base dos experimentos realizados por (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008). Optou-se por essa abordagem devido à grande dificuldade de encontrar parâmetros cinéticos na literatura para essa reação, além disso, a reação simplificada apresentada por (HULTEBERG; LEVEAU, 2020) não proporciona a realidade dos compostos gerados nessa desidratação, dado que nos ensaios de laboratórios de (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008),

há a formação de CO, CO₂, metano e etano, além, é claro, dos produtos principais, água e propeno.

Para contornar essa situação, foi proposto um reator *RYield* DC-03, modelado a partir das composições e rendimentos obtidos no ensaio realizado, afinal, há fortes indícios na literatura em que nessa etapa surge a maior formação de gás carbônico do processo, e ele deve ser levado em consideração para os dados do modelo *surrogate*. A água foi previamente removida no separador SP-01 a fim de não a tratar como inerte no reator de rendimento, assim, é possível inserir os rendimentos dos componentes apenas com base no propanol que entra no sistema, da mesma forma que foi exposto nos resultados de (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008).

Pode-se discutir também que a dificuldade em encontrar parâmetros na literatura se deve, principalmente, pelo fato de que a desidratação do propanol ser realizada a partir do 2-propanol; na rota estudada tem-se o 1-propanol, gerando uma grande complexidade reacional. Uma possibilidade para discretizar esse meio reacional é através de uma combinação de reações de desidrogenação, desproporção, descarboxilação e descarboxilação que ocorrem paralelamente nessa etapa, que podem justificar a formação de CO, CO₂, metano e etano. As **Figuras 20 e 21** demonstram mecanismos propostos de reação para essa etapa, apresentados nos estudos de (PENG et al., 2012) e (GOPEESINGH et al., 2021).

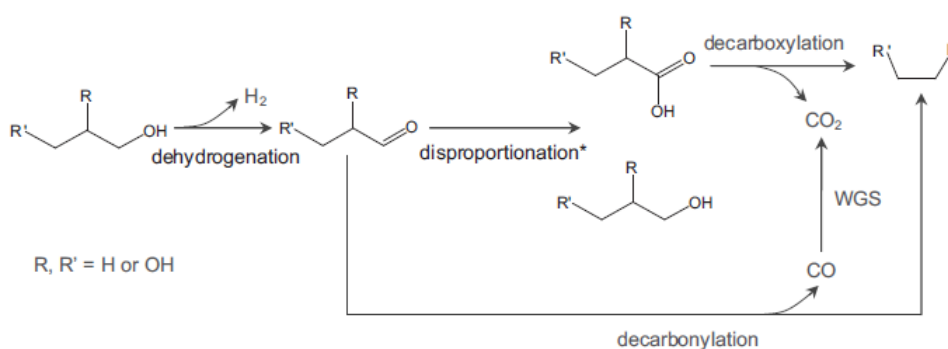


Figura 20: Propostas de Reações - Conversão da Fase Aquosa de Álcoois Derivados de Glicerina Sobre Pt/Al₂O₃. - (PENG et al., 2012)

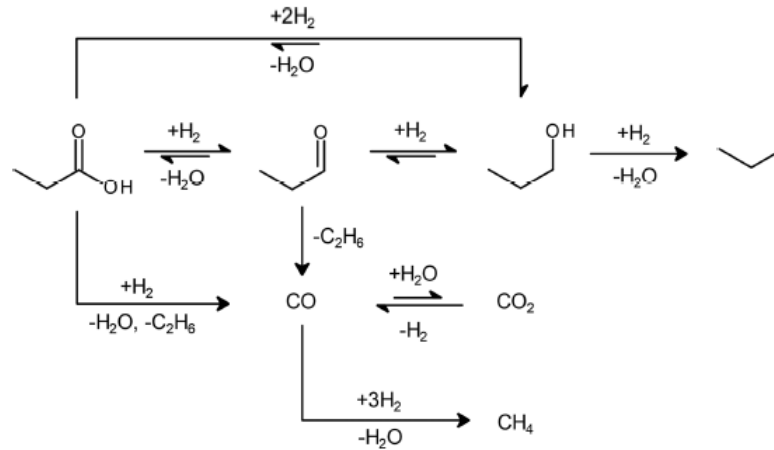


Figura 21: Reações - Hidrodesoxigenação do Ácido Propanóico Sobre Pt/SiO₂. - (GOPEESINGH et al., 2021)

Pode-se perceber, na **Figura 20**, que o propanol pode se converter em ácido propanóico, através da remoção de hidrogênio de sua molécula, seguida por uma reação de desproporção. Esse, por sua vez, ao se analisar a **Figura 21**, pode dar origem a diversos compostos secundários, justificando a formação de CO, CO₂, metano e etano reportados nos experimentos de (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008).

O reator DC-03 opera em 250 °C e 10,5 bar. A **Tabela 12** mostra os rendimentos inseridos nessa etapa de reação, baseados nos experimentos de (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008).

Tabela 12: Rendimentos - Desidratação do Propanol

Componente	Rendimento
H ₂ O	14%
Propeno	73%
CO ₂	2%
CO	8%
Metano	2%
Etano	1%

Após a reação de desidratação do propanol, a corrente de saída reator DC-03 é novamente misturada com a corrente de água (BYPASS), formando a corrente que seguirá para a última etapa reacional, no DC-04. Nessa reação, destaca-se a dificuldade em encontrar os parâmetros cinéticos na literatura, isso se deve pelo fato de a reação acontecer

em etapas de adsorção e dessorção em catalisador, requerendo um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, como mostra (BRANDÃO et al., 2004). Para se chegar em um resultado sem adicionar essa complexidade ao modelo, optou-se por utilizar um modelo cinético de Arrhenius, estimado a partir de dados experimentais (YOO; HATHCOCK; EL-SAYED, 2003). Essa simplificação, apesar de não contemplar a complexidade das interações de transferência de massa no catalisador, pode trazer a influência da temperatura e da pressão nessa reação, garantindo uma maior assertividade na estimativa de energia gasta no processo.

O reator opera em 70 °C e 10 bar; os parâmetros cinéticos utilizados são representados na **Tabela 13** e a reação proposta é apresentada por:



Tabela 13: Parâmetros Cinéticos - Hidrogenação do Propeno

$T_{ref}(K)$	k (1/s)	E_a (kcal/mol)
343	2,22E-04	8,4

(YOO; HATHCOCK; EL-SAYED, 2003)

Para essa reação, há uma conversão total de propeno em propano, mostrando-se um resultado totalmente de acordo com (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008), que obteve um rendimento em uma faixa superior a 90 % em seu experimento. Na **Tabela 14** estão caracterizadas as correntes de entrada e de saída para esse reator.

Tabela 14: Correntes do Reator DC-04 - Hidrogenação de Propeno em Propano

Corrente	C-10	C-11
De		
Para	M-03	DC-04
Fase	DC-04	HA-01
Temperatura (°C)	238,9	70,0
Pressão (bar)	10	10
Vazão Mássica (kg/h)	1236,1	1236,1
Vazão Mássica (kg/h)	C-10	C-11
Glicerina	0,06	0,06
Acroleína	2,96	2,96
H ₂ O	514,28	514,28
H ₂	110,72	97,64
Propanol	0,00	0,00
Propeno	273,03	0,00
Propano	0,00	286,11
Acetol	85,88	85,88
CO	29,92	29,92
CO ₂	7,48	7,48
Álcool Alílico	91,26	91,26
Propanal	109,33	109,33
Metano	7,48	7,48
Etano	3,74	3,74

Com isso, a corrente de saída do reator DC-04 (C-11) segue para a etapa de separação. Na **Figura 22** está representado o fluxograma da etapa de separação desenvolvida na simulação.

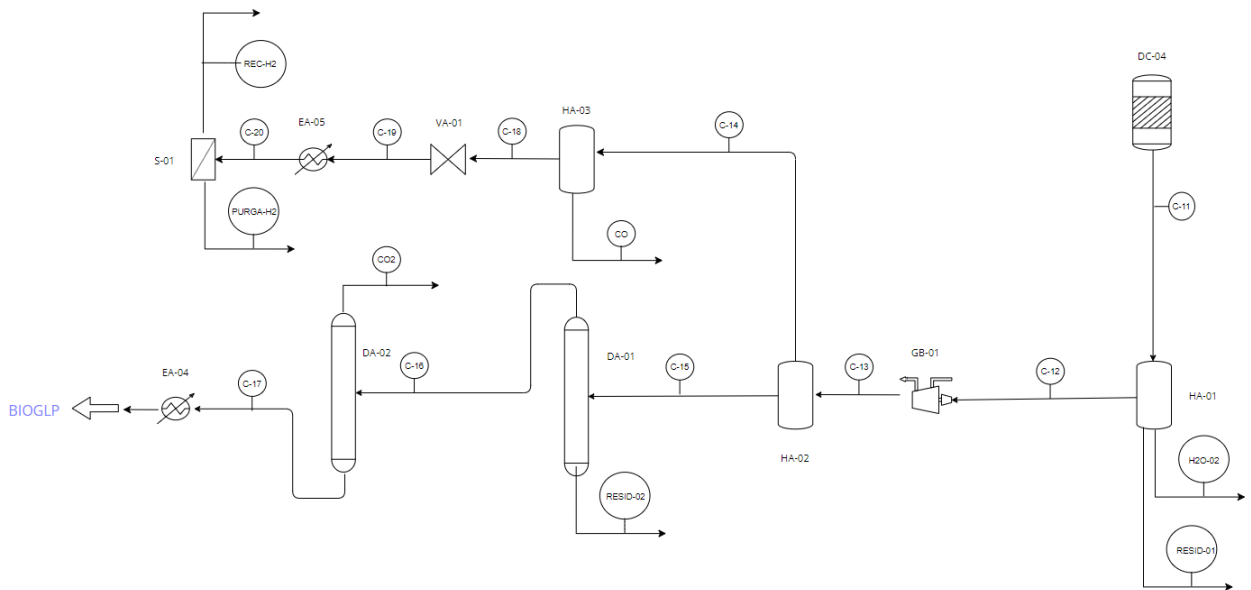


Figura 22: Etapa de Separação - Desidratação

A separação começa com um vaso de flash (HA-01) que opera a 60 °C e 5 bar, responsável por separar a fração leve (C-12) dos produtos e reagentes da fração pesada, composta pela corrente de água (H2O-02) e pela corrente de subprodutos (RESID-01) - formada, principalmente, por álcool alílico e acetol.

A fração leve segue então para o compressor GB-01, essencial para realizar a separação do biopropano dos demais componentes. Isso se deve pelo fato de ser necessária uma destilação criogênica, chegando a baixas temperaturas para se obter uma remoção efetiva de CO₂ e H₂. O compressor aumenta a pressão da corrente C-12 até 40 bar.

Para a destilação criogênica, optou-se por utilizar um vaso de flash (HA-02) que opera a -150 °C e 40 bar, separando a maior parte do hidrogênio não reagido (C-14) de uma corrente de fundo (C-15). A corrente C-15 desse flash, composta por propano, álcool alílico, propanal e pequenas frações de metano, etano, acetol, CO₂ e CO, alimenta a coluna DA-01, onde foi utilizado um modelo de equilíbrio com o bloco DSTWU do Aspen Plus, visando uma recuperação de 99 % de propano; a torre opera com 40 bar no condensador e no reboiler. Essa coluna gera como produto de fundo a corrente RESID-02, formada, majoritariamente, por propanal, álcool alílico e acetol, e como produto destilado obtém-se a corrente C-16, composta pelo biopropano gerado, uma pequena fração de metano e etano, além de algum resíduo de efluente, formado por CO₂ e CO.

A corrente de topo do flash HA-02, passa pelo flash HA-03, que opera em uma tempe-

ratura de $-220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em uma pressão de 40 bar, responsável por eliminar a maior parte do monóxido de carbono gerado no meio reacional. Em seguida, uma válvula de expansão (VA-01) reduz a pressão até as condições do hidrogênio de alimentação do início do processo (20 bar) e, posteriormente, passa pelo trocador de calor EA-05 até chegar em $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Assim, a corrente final C-20 pode ser transformada em corrente de reciclo, passando pelo *splitter* S-01, responsável por gerar o REC-H2 e uma purga de hidrogênio (PURGA-H2), a fim de obter convergência e evitar acúmulo de hidrogênio no sistema.

A corrente de topo da DA-01 segue para uma coluna do tipo RadFrac, a DA-02, responsável por remover o restante de emissões que existem no produto, formado, majoritariamente, por CO_2 ; além disso, as frações de metano e etano formadas ao longo da reação são removidas, formando a corrente CO_2 . É interessante destacar que essa corrente é um ótimo candidato a ser utilizado como combustível de processo e, assim, garantir uma economia no custo energético dessa rota. A coluna foi projetada com um cálculo de equilíbrio, possui 30 estágios e opera em uma pressão de 40 bar.

Por fim, a corrente final contendo o biopropano (C-17) passa pelo trocador de calor EA-04, responsável por adequar o produto para condições comerciais ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 5 bar). Assim, obtém-se a corrente final de bioGLP. É importante citar que a síntese de processos da etapa de separação dessa rota foi desenvolvida neste trabalho de mestrado.

O fluxograma de processo para essa simulação se encontra no **Anexo A**, na seção **A.3**.

8 ROTA TECNOLÓGICA - GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

Para essa rota tecnológica, foram avaliadas três biomassas que possuem grande importância no setor agroindustrial brasileiro: o bagaço da cana-de-açúcar, a palha de soja e a casca de arroz. Todos são resíduos agroindustriais com composições elementares diferentes, o que pode gerar produtos com diferentes frações de componentes.

Dentre os produtos gerados a partir dessas biomassas, houve um foco especial na recuperação de propano e butano. Essa ênfase visa direcionar a rota tecnológica na obtenção de bioGLP. O fluxograma da **Figura 23** representa a estrutura de rede avaliada nessa rota.

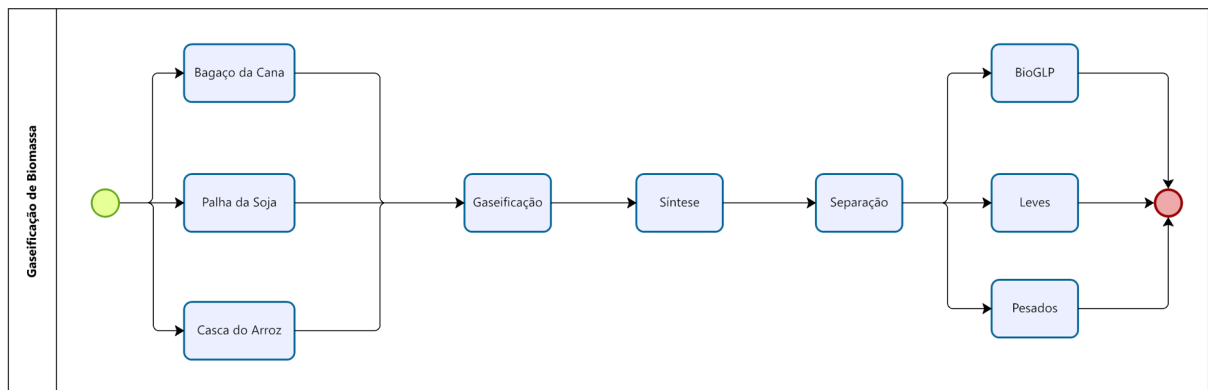


Figura 23: Estrutura de Rede - Gaseificação

8.1 Modelagem e Simulação

8.1.1 Modelo Termodinâmico

Para essa simulação, foram utilizados dois modelos termodinâmicos. Na modelagem do gaseificador, foi utilizado o modelo SRK, que utiliza a equação cúbica de estado Soave-Redlich-Kwong para o cálculo de todas as propriedades termodinâmicas, pois é recomendado para simulações de processamento de gás, refinarias e petroquímicas. Na etapa de síntese e na posterior separação dos combustíveis de Fischer-Tropsch obtidos o modelo UNIFAC-LL foi utilizado, pois permite calcular os coeficientes de atividade considerando as contribuições de grupos funcionais específicos, o que é vital para entender o comportamento das fases líquidas dos combustíveis gerados na síntese e sua separação subsequente, assim, a sua utilização permite uma modelagem mais precisa das interações intermoleculares e uma melhor previsão do equilíbrio líquido-líquido no sistema.

8.1.2 Descrição da Simulação

Para essa rota, há três etapas de simulação. Na etapa de gaseificação foram modelados dois reatores que representam a transformação da biomassa em gás de síntese, na etapa de síntese, há a formação dos combustíveis de Fischer-Tropsch a partir do CO e do H₂ presentes no *syngas* e, por fim, na etapa de separação, há a remoção dos resíduos reacionais, além da recuperação dos produtos obtidos, com um direcionamento para a obtenção e purificação do bioGLP.

A maioria das simulações desenvolvidas no Aspen Plus geralmente lidam com espécies químicas bem definidas, chamadas de componentes convencionais. Isso é muito conveniente, pois todas essas substâncias têm propriedades termodinâmicas bem conhecidas fazendo com que sejam simuladas facilmente. No entanto, quando tratamos de biomassa, não há uma composição química precisa, sendo normalmente constituída por várias moléculas complexas ([BRIONES-HIDROVO et al., 2021](#)).

Portanto, componentes relacionados à biomassa são geralmente descritos como componentes não convencionais no Aspen Plus. Isso implica em certas restrições dentro das simulações, e leva a um cenário em que informações extras são necessárias para definir o que é a biomassa dentro do programa, ao contrário de componentes convencionais, como hidrogênio ou água, que não requerem informações extras. Esta é uma prática comum ao lidar com processos relacionados à biomassa em simulações de processos desenvolvidas em Aspen Plus ([ABDELOUAHED et al., 2012](#)).

Existem diferentes maneiras pelas quais a biomassa pode ser caracterizada, e dois desses métodos foram utilizados na simulação para realizar os cálculos. A primeira caracterização da biomassa é chamada de *Proximate Analysis*. Este método não se aprofunda na composição química da biomassa em detalhes, mas determina as porcentagens de umidade, carbono fixo, matéria volátil e cinzas no material por meio do tratamento térmico da biomassa. Os estudos de (SAHITO et al., 2013) podem elucidar melhor a idéia dessa caracterização; em suma, a biomassa é aquecida a temperaturas cada vez mais altas, sendo pesada entre cada etapa. A massa perdida na primeira etapa, a 100°C, é considerada puramente umidade. Depois de aumentar ainda mais a temperatura, mais massa é perdida, que é considerada matéria volátil (VM). Finalmente, a biomassa é completamente queimada. A perda do estágio final é descrita como carbono fixo (FC). A pouca massa que sobra no final do processo é considerada como sendo o teor de cinzas.

O outro método utilizado é a *Ultimate Analysis* (Análise Elementar). A biomassa é geralmente composta de carbono, hidrogênio, oxigênio, pequenas quantidades de nitrogênio, enxofre e cloro, além de outros elementos mais pesados que podem ser descritos como cinzas. De forma semelhante à *Proximate Analysis*, a biomassa passa por tratamento térmico. No entanto, para análise elementar, os gases gerados são analisados por cromatografia ou métodos similares para determinar as espécies presentes no gás. Embora não seja possível dizer quais espécies específicas estavam presentes na biomassa, é possível dizer quais elementos estavam presentes pelo balanço de massa (HUANG; LO, 2020).

A *Ultimate Analysis* é muito importante, pois embora possa ser difícil modelar com precisão alguns métodos de conversão de biomassa devido à natureza química complexa da biomassa lignocelulósica, modelos simplificados que consideram a massa total, energia e balanço de elementos podem ser elaborados e empregados para obter resultados significativos, apesar da simplificação. Em muitos casos, para simplificar ainda mais a questão, os teores de nitrogênio, enxofre e cloro podem ser desconsiderados, pois estão presentes em pequenas quantidades.

Ambos os métodos foram utilizados para descrever a biomassa nas simulações. A partir da coleta de informações sobre vários tipos de biomassa, com ênfase em dados relevantes para conversão térmica de biomassa em energia, tendo como fontes de informação a literatura, resultados disponibilizados por institutos, fornecedores e usuários de biomassa, foi criado um banco de dados chamado *Phyllis* e disponibilizado aos usuários por meio de uma página na web (PHYLLIS, 2023). A partir desse banco de dados, foi possível caracterizar as biomassas utilizadas nessa simulação, inserindo no Aspen Plus os atributos de cada uma. A biomassa é caracterizada no Aspen Plus por 8 atributos: Umi-

dade, Matéria Volátil, Carbono Fixo e Teor de Cinzas (*Proximate Analysis*), Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e Teor de Cinzas (em base seca, *Ultimate Analysis*). As **Tabelas 15 e 16** mostram os valores utilizados para compor cada uma das biomassas propostas para essa simulação.

Tabela 15: *Biomassa - Proximate Analysis*

Biomassa	Umidade	Carbono Fixo	Matéria Volátil	Cinza
Bagaço da Cana	10,39%	11,95%	85,61%	2,44%
Palha da Soja	7,98%	13,78%	70,03%	8,21%
Casca do Arroz	4,04%	16,59%	66,04%	17,37%

([PHYLLIS, 2023](#))

Tabela 16: *Biomassa - Ultimate Analysis*

Biomassa	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	Nitrogênio	Enxofre	Cinza
Bagaço da Cana	48,66%	5,87%	42,83%	0,16%	0,04%	2,44%
Palha da Soja	41,34%	4,23%	45,26%	0,85%	0,11%	8,21%
Casca do Arroz	41,39%	5,15%	35,50%	0,51%	0,08%	17,37%

([PHYLLIS, 2023](#))

Com a definição da biomassa, dá-se início à modelagem do gaseificador. Existem várias maneiras de modelar processos de gaseificação de biomassa. A maioria dos modelos pode ser amplamente categorizada como modelos de equilíbrio ou modelos cinéticos. Os modelos de equilíbrio assumem que todas as reações dentro do gaseificador atingem o equilíbrio termodinâmico e, portanto, não se aprofundam na cinética das reações. Este tipo de modelo é mais simples, mas tem suas limitações e é mais adequado para tratar reatores de leito fixo. Os modelos cinéticos, por outro lado, fazem suposições sobre as reações que ocorrem dentro do gaseificador e tentam reproduzi-las com mais detalhes, utilizando parâmetros cinéticos. Isso garante um pouco mais de liberdade em relação aos parâmetros que podem ser explorados. Além disso, modelos cinéticos têm se mostrado mais adequados para reações de gaseificação em leito fluidizado ([CORRADINI et al., 2023](#)).

Outra característica interessante da maioria dos modelos de gaseificação é a divisão do gaseificador em diferentes etapas. O gaseificador pode ser pensado como uma conjunção de diferentes zonas, por exemplo, a zona de secagem, zona de pirólise e zona de redução. Esses

diferentes fenômenos geralmente ocorrem em diferentes pontos dentro do gaseificador. Ao se fazer essa suposição, segue-se claramente que modelar cada zona separadamente e depois agrupá-las é uma abordagem viável para o desafio de modelagem de gaseificação. Este foi o método utilizado neste trabalho. Baseado nos estudos de (EIKELAND; THAPA, 2017), o gaseificador foi dividido em dois blocos. Na **Figura 24** está representado o fluxograma da gaseificação desenvolvido na simulação.

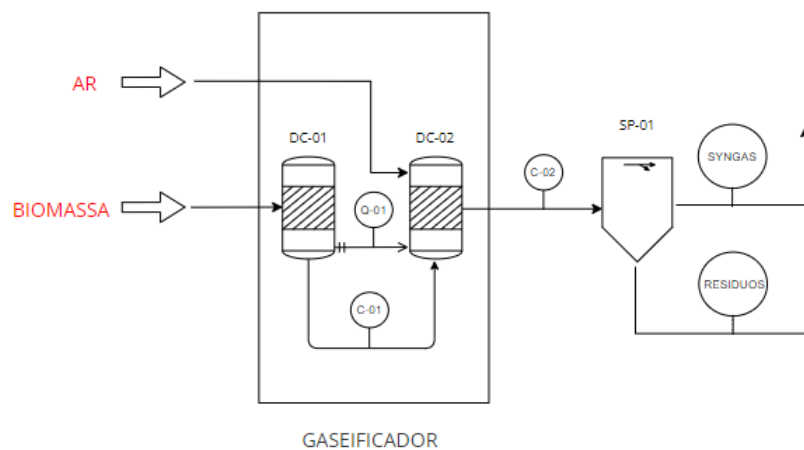


Figura 24: Etapa de Formação do *Syngas* - Gaseificação

O primeiro bloco, DC-01, é um reator de rendimento (*RYield*). Este reator não representa nenhum processo físico real dentro da gaseificação, mas é necessário devido à classificação da biomassa como um componente não convencional dentro do simulador em oposição aos componentes convencionais. O bloco decompõe a biomassa em componentes convencionais de acordo com a *Proximate Analysis* e a *Ultimate Analysis*. Especificamente, a biomassa é decomposta nos componentes N_2 , O_2 , H_2O , S, H_2 , cinza e carvão. O carvão foi modelado como sendo carbono elementar na fase sólida, embora na realidade ele tenha algum hidrogênio e oxigênio em sua composição, essa suposição é feita para simplificação.

Assumindo que o hidrogênio e o oxigênio estarão presentes na fase gasosa, é necessário determinar qual a quantidade de carbono na biomassa que estará no carvão. É aqui que a *Proximate Analysis* da biomassa desempenha um papel importante. Assume-se que a porção de carbono fixo da biomassa é completamente convertida em carvão. Supõe-se que o restante do carbono esteja presente na fase gasosa. Um balanço de massa é então realizado e a quantidade dos componentes gerados reflete a composição elementar

da decomposição da biomassa.

É importante observar que a fase gasosa encontrada nos gaseificadores não é composta inteiramente por esses compostos, portanto, sua geração é apenas uma forma de lidar com a conversão de um componente não convencional em componentes convencionais dentro da estrutura do simulador.

A corrente segue então para o próximo bloco, onde ocorrerá a gaseificação (DC-02). Este é um reator de equilíbrio (*RGibbs*) que minimiza a energia de Gibbs para sua composição de entrada na temperatura desejada. A temperatura neste caso é de 400 °C, pois esta é a temperatura em torno da qual ocorre a decomposição real da biomassa dentro do gaseificador (SAFARIAN; UNNTHORSSON; RICHTER, 2020). A utilização de um reator de equilíbrio permite a decomposição da biomassa e, a partir dela obtém-se uma composição que pode ser realmente encontrada a essa temperatura dentro de um reator, respeitando o balanço atômico.

Os resultados de composição do gás de síntese obtidos na simulação estão representados na **Tabela 17**.

Tabela 17: Resultados - Gaseificação - Composição do *Syngas*

Biomassa	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CO_2}	y_{H_2O}	y_{CH_4}	y_{SO_2}	y_{H_2S}
Bagaçõ da Cana	0,357	0,428	0,105	0,110	0,000	0,000	0,000
Palha da Soja	0,267	0,467	0,105	0,161	0,000	0,000	0,001
Casca do Arroz	0,313	0,517	0,036	0,134	0,000	0,000	0,000

A corrente gasosa é então enviado para um separador (SP-01) responsável por eliminar o resíduo sólido formado no gaseificador, composto por cinzas. A partir desse ponto, o *syngas* é então preparado para a reação de síntese e, para isso, optou-se por eliminar os compostos CO_2 e N_2 presentes, pois a reação de Fischer-Tropsch leva em consideração a pressão parcial de cada reagente, e caso esses compostos estejam presentes, haveria uma menor taxa de produção dos combustíveis no reator. O fluxograma da **Figura 25** representa essa etapa.

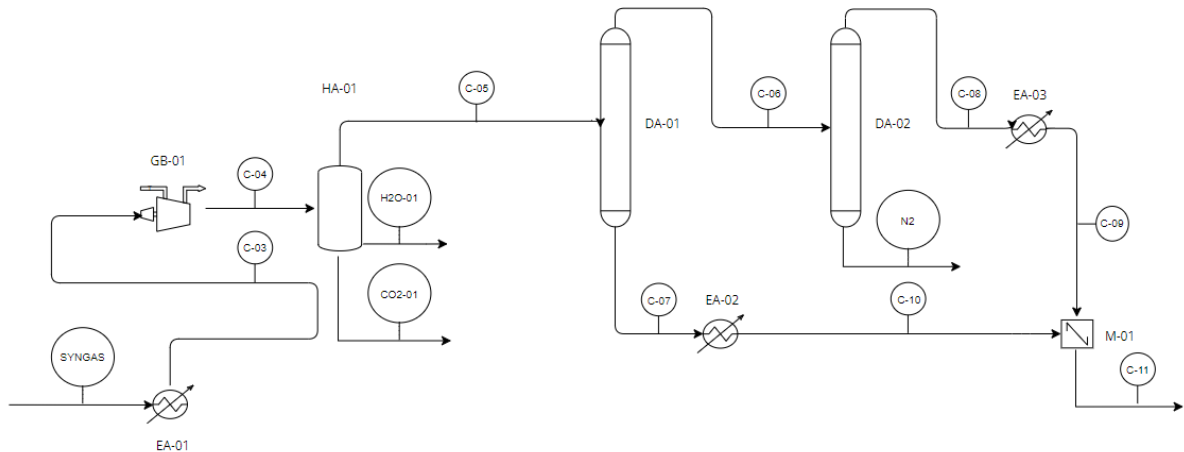


Figura 25: Etapa de Pré-Síntese - Gaseificação

A corrente do gás de síntese é resfriada até 90 °C no trocador EA-01 e, em seguida, é comprimida no compressor GB-01 até uma pressão de 10 bar. O vaso de flash HA-01 é responsável por remover o CO₂ e a água gerados na gaseificação; isso acontece com condições criogênicas, a - 160 °C e 10 bar. A destilação criogênica é uma alternativa atraente para a purificação do gás de síntese, pois o *syngas* precisa ser altamente puro para ser efetivamente usado em processos químicos subsequentes, como a síntese de Fischer-Tropsch, e a capacidade de separar componentes com base em suas diferentes temperaturas de ebulição permite uma separação mais precisa e eficiente (SEPAHI; RAHIMPOUR, 2023).

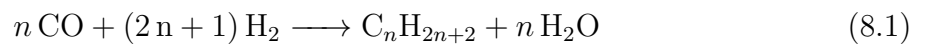
Além disso, a destilação criogênica é uma tecnologia que não requer o uso de solventes químicos. Isso a torna mais sustentável e minimiza a produção de resíduos tóxicos, o que é vital no contexto da gaseificação e outras operações industriais que buscam ser ambientalmente responsáveis. Entretanto, é claro que existem desafios e custos associados à destilação criogênica, como a necessidade de fontes de energia fria e os custos mais elevados em comparação com algumas outras técnicas.

O gás segue para a torre de destilação DA-01, modelada como um equipamento do tipo DSTWU, operando em uma pressão de 10 bar; essa coluna é responsável por dividir a corrente do gás de síntese em uma composta por H₂ e N₂, e em outra composta por CO. Optou-se por essa estratégia devido à dificuldade de separar o nitrogênio dos demais componentes sem haver grande perda de hidrogênio e monóxido de carbono, compostos essenciais para a reação de Fischer-Tropsch. A corrente de fundo, composta por CO é

Tropsch. A reação FT consiste em uma reação entre monóxido de carbono e hidrogênio, na proporção de 1:2, que gera uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia mais longa, auxiliada por catalisadores, alta pressão e temperaturas adequadas.

Embora a síntese de FT seja um processo já tradicional, sua modelagem é complexa. Além de muitas configurações possíveis de reatores e catalisadores, não há um único produto, mas uma distribuição de hidrocarbonetos de vários tamanhos de cadeia que dependem das condições de operação. O modelo escolhido para a síntese FT assume temperatura operacional constante a 400°C e 50 bar, com base nas análises de sensibilidades demonstradas na seção de análise paramétrica.

O reator foi modelado usando um bloco do tipo RCSTR onde as reações descritas abaixo ocorrem:



Foi considerado um tempo de residência de 0,2 min no reator. O catalisador assumido é composto de ferro com densidade de partícula 3100 kg/m³ e uma fração de vazios de 25% (LOX; FROMENT, 1993).

Os modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) foram utilizados para simular a reação de síntese; um corte arbitrário em cadeias de carbono de comprimento 30 foi assumido. A **Reação 8.2** foi considerada de equilíbrio, e seus parâmetros cinéticos foram calculados pelo simulador através da energia de Gibbs da reação. As taxas de reação usadas neste modelo são representadas a seguir, onde k_1 e k_2 são constantes de velocidade, P_{H_2} e P_{CO} são as pressões parciais de hidrogênio e monóxido de carbono, n é o número de átomos de carbono em cada molécula de hidrocarboneto, e α é a probabilidade de crescimento (LOX; FROMENT, 1993). Assume-se que os produtos FT seguem a distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF) (NEVES et al., 2020). A probabilidade de crescimento é considerada constante e igual a 0,9.

$$R_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = \frac{k_1 P_{\text{H}_2} \left(\frac{k_1 P_{\text{CO}}}{k_1 P_{\text{CO}} + k_2 P_{\text{H}_2}} \right) \alpha^{(n-1)}}{1 + \left(\frac{k_1 P_{\text{CO}}}{k_1 P_{\text{CO}} + k_2 P_{\text{H}_2}} \right) \frac{1}{1-\alpha}} \quad (8.3)$$

O simulador exige os coeficientes de arraste e de adsorção para todas as reações,

quando se utiliza o modelo cinético de LHHW. Para isso, os parâmetros cinéticos representados na **Tabela 18** foram inseridos no bloco de cinética reacional do Aspen Plus.

Tabela 18: Coeficientes de LHHW - Reação de Síntese de FT

Força	Termo	Coeficiente A	Coeficiente B
Arraste	1 - CO = 1, H2 = 1	-5,444	-11.366,000
Adsorção	1 - CO = 1, H2 = 0	1,610	-12.628,597
Adsorção	2 - CO = 0, H2 = 1	-5,442	-11.365,738

(AHMED, 2022)

Os valores dos parâmetros cinéticos utilizados estão representados na **Tabela 19**. Em todas as reações, foi adotada uma energia de ativação igual a 105 kJ/mol, como nos estudos de (AHMED, 2022).

Tabela 19: Parâmetros Cinéticos - Síntese de FT

n	k	n	k
1	0,45495	16	0,09367
2	0,40946	17	0,08430
3	0,36851	18	0,07587
4	0,33166	19	0,06829
5	0,29849	20	0,06146
6	0,26864	21	0,05531
7	0,24178	22	0,04978
8	0,21760	23	0,04480
9	0,19584	24	0,04032
10	0,17626	25	0,03629
11	0,15863	26	0,03266
12	0,14277	27	0,02939
13	0,12849	28	0,02646
14	0,11564	29	0,02381
15	0,10408	30	0,02143

(AHMED, 2022)

Com a formação dos combustíveis de FT realizada, a corrente de produtos segue para um resfriamento, no EA-04, operando em 70 °C e 50 bar; nesse bloco, há a eliminação da

água formada devido às reações de síntese e os produtos ficam condicionados para uma etapa de destilação criogênica.

Essa etapa começa com a coluna DA-03 (DSTWU), operando com uma pressão de 10 bar; há nesse ponto a separação de grande parte do CO₂ formado na síntese, juntamente com uma pequena porção de combustíveis, representada pelas frações mais leves, como H₂, CH₄ e C₂H₆. Pode-se discutir que essa seria uma corrente interessante para ser utilizada como combustível de processo e, assim, economizar custo com energia no sistema.

A fração de CO₂ que restou na corrente de fundo da DA-03 é removido pela coluna seguinte, a DA-04 (DSTWU) que opera em 5 bar; a corrente de fundo dessa coluna é composto pelos hidrocarbonetos com três ou mais carbonos. Portanto, a última coluna, DA-05, é responsável por realizar um corte C4 nos combustíveis restantes, pois isso limitaria os hidrocarbonetos que compõem o bioGLP - propano e butano.

O bioGLP, produto de topo da DA-05, segue para um resfriamento no EA-05, tendo como consequência a remoção da água residual dessa corrente e a sua adequação às condições de comercialização. É importante destacar que, a corrente de fundo da DA-05 é composta por todos os hidrocarbonetos com carbono maior ou igual a cinco, sendo de extremo valor comercial. Entretanto, o foco desse projeto é a obtenção do bioGLP e, optou-se por não realizar mais etapas de separação para essa corrente, pois isso afetaria o custo e a energia utilizada no processo.

O fluxograma de processo para essa simulação se encontra no **Anexo A**, na seção **A.4**.

PARTE IV

RESULTADOS

9 HIDROGENAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL

9.1 Destilação Criogênica

Tratando-se da etapa reacional, nota-se que, para 1000 kg/h de óleo de palma na entrada do processo, gera-se uma vazão de 52,18 kg/h de biopropano no reator, ou seja, há um rendimento de 5,22 %, dentro da faixa esperada conforme a literatura (JOHNSON, 2019). Tratando-se de emissões, a corrente de saída do reator apresenta a formação de 41,1 kg/h de CO₂, entretanto, não se pode afirmar que essa é a vazão de emissão de gás carbônico do processo como um todo, já que uma parte dessa corrente retorna para o início da simulação na corrente de reciclo do hidrogênio; a corrente de saída de CO₂ do processo, representada pela corrente CO2 da coluna DA-02, é de 27,79 kg/h. Em relação a energia, a reação é exotérmica, e, portanto, consome-se 246,7 kW para manter o reator em estado isotérmico.

Na **Tabela 20** estão caracterizadas as correntes de entrada (C-06) e de saída (C-07) do reator DC-01.

Tabela 20: Correntes do Reator DC-01 - Destilação Criogênica - Óleo de Palma

Corrente	C-06	C-07
De	M-01	DC-01
Para	DC-01	HA-01
Fase		
Temperatura (°C)	347,9	350,0
Pressão (bar)	40	40
Vazão Mássica (kg/h)	6609,2	6609,2
Vazão Mássica (kg/h)	C-06	C-07
Tripalmitina	1700,74	1281,07
Trilinoleína	99,15	19,15
Triestearina	1582,32	1544,80
Trioleína	489,73	26,93
Hidrogênio	420,05	391,67
Propano	0,34	52,18
C ₁₅ H ₃₂	0,30	55,20
C ₁₆ H ₃₄	16,44	311,06
C ₁₇ H ₃₆	67,68	177,55
C ₁₈ H ₃₈	2222,85	2607,22
H ₂ O	0,00	101,29
CO ₂	9,57	41,06

Tratando-se do processo global, foram gerados 50,43 kg/h de biopropano. A perda está associada aos processos de separação. Para o diesel verde, foi gerada uma vazão total de 834,6 kg/h. A **Tabela 21** sumariza as correntes de produtos e emissões do processo:

Tabela 21: Produtos e Emissões - Destilação Criogênica - Óleo de Palma

Corrente	BIOGLP	DIESEL-V	CO2
De	HA-04	DA-01	DA-02
Para			
Fase	Vapor	Líquida	Vapor
Temperatura (°C)	20,0	165,0	4,8
Pressão (bar)	5	1	40
Vazão Mássica (kg/h)	56,0	835,2	28,1
Vazão Mássica (kg/h)	BIOGLP	DIESEL-V	CO2
Tripalmitina	0,00	0,00	0,00
Trilinoleína	0,00	0,00	0,00
Triestearina	0,00	0,00	0,00
Trioleína	0,00	0,00	0,00
Hidrogênio	2,71	0,01	0,02
Propano	50,43	0,36	0,29
C15H32	0,00	53,48	0,00
C16H34	0,00	290,02	0,00
C17H36	0,00	108,88	0,00
C18H38	0,00	382,22	0,00
H2O	0,23	0,19	0,00
CO2	2,58	0,03	27,80

No que diz respeito ao consumo de hidrogênio no processo, um elemento essencial como matéria-prima para a reação de hidrogenação, foi estabelecida uma vazão de entrada de 70 kg/h. O reciclo otimizou esse consumo ao longo do processo. No entanto, o consumo total estimado de hidrogênio como matéria-prima é de 67,2 kg/h. Esse valor é distribuído entre três componentes distintos: a purga, que representa a quantidade descartada; o consumo real na reação, que é o hidrogênio efetivamente utilizado; e as impurezas presentes nas correntes de saída, que referem-se ao hidrogênio que não foi completamente purificado e se mistura com outros componentes na saída do processo.

Em relação à energia gasta no processo, a **Tabela 22** descreve o quanto foi consumido para cada equipamento. O valor total utilizado no processo é de 6.141,5 kW, sendo que, a maior parte é utilizada em processo de separação. Utilizando o módulo Energy Analysis do Aspen Plus, é possível avaliar se haveria a possibilidade de otimização energética no

processo através de uma integração do consumo de utilidades e, de acordo com a análise realizada pelo módulo, nota-se que há a possibilidade de reduzir esse consumo em 54,8 %.

Tabela 22: Energia - Destilação Criogênica - 1000 kg/h de Óleo de Palma

Equipamento	Energia (kW)	Utilidade
Condensador - DA-01	673,1	Fria
Condensador - DA-02	5,0	Fria
DC-01	246,8	Fria
HA-01	2.000,8	Fria
HA-02	287,7	Fria
HA-03	0,1	Fria
HA-04	11,6	Fria
Total	3.225,0 kW	
EA-01	429,3	Quente
EA-02	680,8	Quente
EA-03	610,0	Quente
EA-04	5,5	Quente
Reboiler - DA-01	1.086,9	Quente
Reboiler - DA-02	11,5	Quente
Total	2.824,0 kW	
GB-01	87,8	Elétrica
GB-02	4,7	Elétrica
Total	92,5 kW	

Uma forma direta de analisar a viabilidade energética desse processo é através do cálculo do valor energético dos produtos gerados e compará-lo com o consumo total de energia. Isso pode ser realizado através do poder calorífico inferior (PCI) dos produtos gerados no processo. Usando a metodologia de (MEHTA; ANAND, 2009), o qual apresentou uma metodologia para estimar o valor de PCI do biodiesel, foi possível estimar um PCI médio para o diesel verde formado a partir do óleo de palma. Uma outra possibilidade, é utilizar os dados de PCI das correntes gerados pelo Aspen Plus; a **Tabela 23** sumariza o cálculo obtido:

Tabela 23: Análise de PCI - Destilação Criogênica - Óleo de Palma

Produto	PCI (MJ/kg)	Vazão (kg/h)	Energia (kW)
BioGLP	46,33	50,43	649,05
Diesel Verde	37,36	835,19	8.667,46
Total - Literatura			9.316,51
BioGLP	47,57	50,43	666,43
Diesel Verde	26,52	835,19	6.152,00
Total - Aspen Plus			6.818,43
Total - Consumido			6.141,50

É possível observar que há uma semelhança no valor de PCI do biopropano, entretanto, há uma divergência considerável quando se trata do diesel verde. Isso se deve, provavelmente, devido aos estudos de (MEHTA; ANAND, 2009) ter fornecido um PCI médio para o biodiesel (ésteres de ácidos graxos), enquanto o diesel verde é formado por hidrocarbonetos, mostrando uma inconsistência. Ainda assim, vale a comparação para avaliar se os valores calculados pelo Aspen Plus estão coerentes.

Portanto, é válido considerar a análise do Aspen Plus, que calcula o PCI médio da corrente, mostrando-se um pouco mais coeso e, apesar de subestimado, como o valor do saldo energético é menor, pode-se dizer que haverá uma comparação mais rigorosa, já que haverá menos margem para a energia total calculada pela simulação superar o saldo energético.

Nota-se que quando é considerado apenas o bioGLP, a energia gerada a partir da sua queima não seria suficientemente grande para pagar o custo energético de sua produção, até mesmo com uma otimização energética do processo. Entretanto, ao avaliar a energia de todos os produtos - incluindo o diesel verde - o custo energético se paga e o processo se torna economicamente viável, tanto no cálculo do PCI do Aspen Plus, quanto para o obtido na literatura.

9.1.1 Análise Paramétrica

Para a etapa reacional, através de análises de sensibilidade foi possível determinar valores de temperatura e de volume do reator que trariam bons pontos de operação para o processo, assim, esses valores foram inicialmente fixados em 420 °C e 1300 litros. O

gráfico representado pela **Figura 27** mostra a análise para a temperatura do reator com sua regressão linear e suavização; com o aumento da mesma, é possível obter uma maior conversão de biopropano. Nota-se que há uma limitação de rendimento que se pode obter nessa reação, em torno de 5 %.

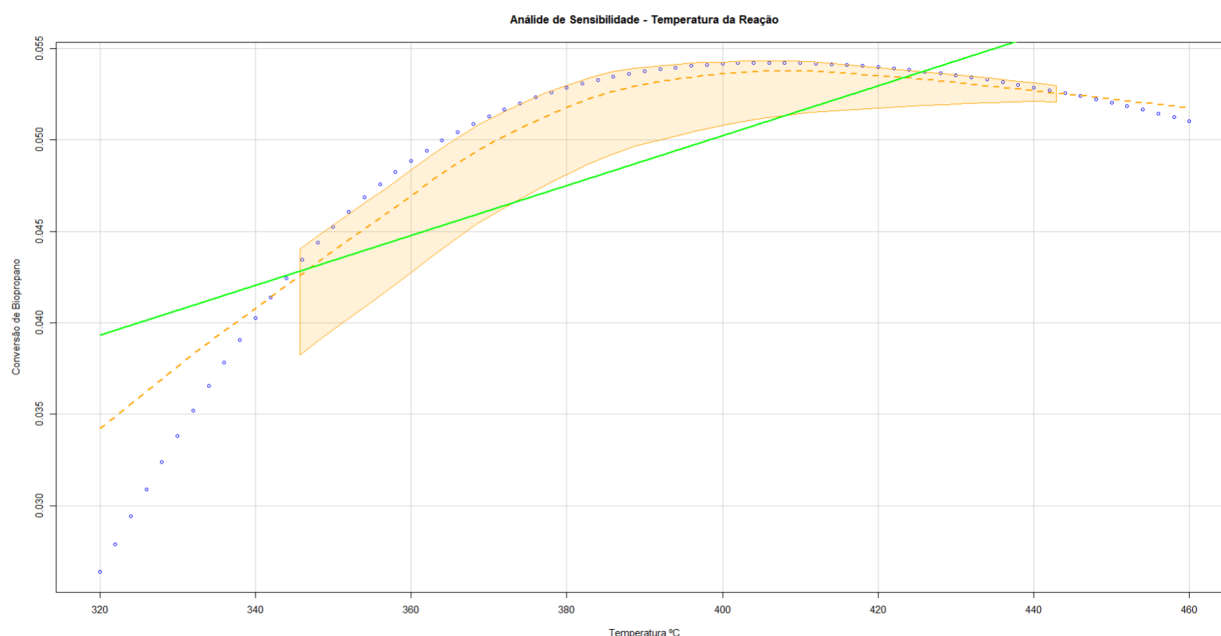


Figura 27: Análise de Sensibilidade - Temperatura versus Conversão de Biopropano

No que diz respeito à temperatura da reação de hidrogenação, diversos trabalhos sobre hidrotratamento mostram que as condições de operação variam entre 300 e 450 °C, como (CAVALCANTI et al., 2022), (MANCO; FELIPE, 2019) e (FERNÁNDEZ-VILLAMIL; PANIAGUA, 2018). Entretanto, nota-se a necessidade de avaliar a temperatura em que ocorre a degradação do óleo vegetal, a fim de avaliar se ela afetará a temperatura de reação fixada na simulação. É uma avaliação necessária, pois nem sempre o parâmetro otimizado é o mais aplicável na realidade. Nota-se que os trabalhos de simulação para esse tipo de rota de produção não levam em consideração a degradação do óleo vegetal, havendo, portanto, uma deficiência na literatura nesse quesito.

O estudo de (AWOGBEMI; ONUH; KOMOLAFE, 2019), mostra que a faixa de temperatura em que ocorre a degradação para o óleo de palma ocorre de 350 até 480 °C, fazendo com que seja possível perder matéria prima devido a temperatura escolhida. A **Figura 28** mostra a porcentagem de perda do óleo vegetal por degradação em função da temperatura - NPO (Net Palm Oil), WPO (Waste Palm Oil) e WPOME (Waste Palm Oil Methyl Ester); a partir dele, optou-se por ajustar a temperatura da reação para 350

°C. Mesmo com essa alteração, foi possível manter o rendimento da reação através da alteração de parâmetros da coluna DA-01, fazendo com que haja maior reciclo de óleo não reagido para o começo do processo. No entanto, essa alteração gerou uma maior carga energética no processo de separação.

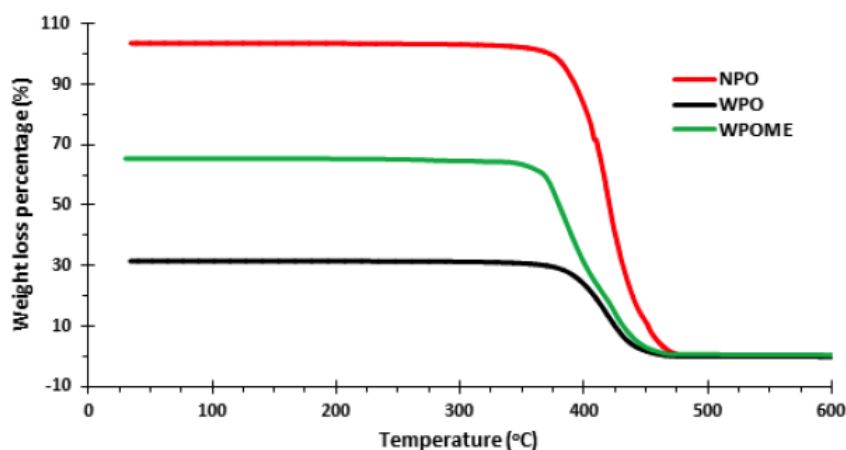


Figura 28: Análise - Temperatura de Degradação do Óleo Vegetal - (AWOGBEMI; ONUH; KOMOLAFE, 2019)

Há também a necessidade e a importância de se avaliar outros tipos de matéria prima; além dos óleos vegetais estarem atrelados a preços de mercado diferentes e sazonais, é imprescindível entender como os principais parâmetros do sistema podem ser afetados ao utilizar outros óleos vegetais que não seja o de palma. Para isso, propõe-se duas concepções: a primeira é avaliar a sensibilidade de variáveis chaves - consumo energético, rendimento de bioGLP, geração de CO₂ e H₂ consumido - ao utilizar outras três matérias primas; para isso, buscou-se na literatura as composições aproximadas de triglicerídeos dos principais óleos comerciais do Brasil, o óleo de girassol (GARCIA et al., 2010), o óleo de canola (ZHAO et al., 2005) e o óleo de soja (ABBASI; DIWEKAR, 2013), apresentadas na **Tabela 24**:

Tabela 24: Composição - Óleos Vegetais (GARCIA et al., 2010) (ZHAO et al., 2005) (ABBASI; DIWEKAR, 2013)

Óleo Vegetal	Tripalmitina	Trilinoleína	Triestearina	Trioleína
Óleo de Girassol	6,34%	64,22%	3,80%	25,66%
Óleo de Canola	4,00%	39,50%	1,50%	55,00%
Óleo de Soja	8,13%	63,13%	25,13%	3,63%

Como o modelo cinético da simulação está atrelado aos principais triglicerídeos que compõem grande parte dos óleos, é possível utilizar a mesma simulação do óleo de palma para avaliar os parâmetros do processo. Portanto, pode-se chegar aos resultados apresentados na **Tabela 25**:

Tabela 25: Resultados Para Diferentes Óleos Vegetais - Destilação Criogênica

Óleo Vegetal	Rendimento	Geração de CO ₂ (kg/h)	H ₂ Consumido (kg/h)	Energia (kW)
Óleo de Girassol	4,93%	27,30	64,13	6.001,31
Óleo de Canola	4,91%	27,66	62,64	6.039,28
Óleo de Soja	4,93%	27,62	62,54	6.066,49
Óleo de Palma	5,04%	27,80	67,20	6.141,50

Nota-se que, de fato, o óleo de palma é o que apresenta maior rendimento, apesar de todos estarem de acordo com o esperado pela literatura (5 %). Além disso, é evidente que há um maior consumo energético e de hidrogênio para esse óleo, o que pode trazer a reflexão de que se realmente esse maior rendimento poderá compensar a ponto de pagar o maior custo energético e de matéria prima. Pode-se perceber também que não há grandes variações na geração de emissões, fazendo com que o tipo de óleo não influencie muito nesse parâmetro.

Entretanto, há ainda uma necessidade de trazer uma maior compreensão sobre como as composições de triglicerídeos podem impactar nos parâmetros do processo, pois esse pode ser um caminho para avaliar outros óleos vegetais, ou até mesmo a mistura deles. Isso leva à segunda concepção: gerar composições aleatórias de tripalmitina, trilinoleína, triestearina e trioleína a fim de gerar dados de processo na simulação e, com isso, obter um modelo de rede neural que possa prever o comportamento dessas variáveis (consumo energético, rendimento de bioGLP, geração de CO₂ e H₂ consumido) a partir de uma composição qualquer. Uma maior compreensão da correlação entre os dados também poderá agregar informações importantes, como por exemplo: há algum triglicerídeo que, em maior fração na composição, poderia obter um rendimento melhor ou um menor custo energético?

É importante destacar que a criação desse modelo preditivo nesse trabalho não possui como objetivo obter uma otimização do processo criado, mas sim trazer uma maior compreensão do mesmo, além de tornar o modelo para essa rota tecnológica sensível a qualquer composição de óleo vegetal. Para isso, foram geradas manualmente 164 composições diferentes em termos de triglicerídeos de forma aleatória. Cada composição foi então usada

como dado de entrada no modelo de simulação para gerar resultados das variáveis a serem analisadas, na **Tabela 26** estão representadas algumas amostras obtidas:

Tabela 26: Dados Gerados - Variação da Composição do Óleo Vegetal

Tripalmitina	Trilinoleína	Triestearina	Trioleína	Rendimento	CO2	Energia	H2
8,5%	28,5%	51,3%	11,7%	4,91%	28,5	6.206,4	58,3
3,4%	84,2%	2,3%	10,1%	4,92%	27,0	5.955,2	65,7
2,4%	50,2%	29,3%	18,1%	4,90%	27,9	6.096,8	61,5
12,1%	12,2%	7,8%	67,9%	4,94%	28,1	6.116,9	60,1
32,1%	13,4%	23,5%	31,0%	5,01%	28,2	6.178,8	58,4
5,4%	3,5%	30,6%	60,5%	4,90%	28,6	6.190,7	58,1
67,6%	26,7%	2,5%	3,2%	5,02%	26,0	6.122,7	59,7
47,5%	18,8%	23,1%	10,6%	5,02%	27,4	6.180,3	58,4
6,2%	10,6%	32,2%	51,0%	4,91%	28,5	6.183,0	58,5
46,5%	44,5%	2,6%	6,4%	5,08%	27,3	6.075,0	61,6
51,7%	4,0%	26,8%	17,5%	4,97%	27,1	6.220,7	56,9
0,4%	22,7%	4,0%	72,9%	4,89%	28,0	6.074,2	61,4
1,1%	43,5%	2,9%	52,5%	4,90%	27,6	6.032,5	62,9
19,7%	22,1%	52,8%	5,4%	4,96%	28,5	6.234,0	57,4
23,7%	47,6%	1,7%	27,0%	4,99%	27,4	6.045,2	62,6

Realizou-se algumas análises em relação ao conjunto de dados. Na **Tabela 27** está representada a sumarização estatística dos dados:

Tabela 27: Resumo Estatístico - Hidrogenação com Destilação Criogênica

Variável	Mínimo	1º Quartil	Mediana	Média	3º Quartil	Máximo	H2
Tripalmitina	0,0%	7,3%	19,2%	23,9%	37,7%	86,3%	58,3
Trilinoleína	0,5%	9,0%	21,9%	25,4%	38,6%	84,4%	65,7
Triestearina	0,0%	8,5%	22,6%	24,4%	37,7%	72,9%	61,5
Trioleína	0,0%	9,4%	21,3%	26,3%	37,0%	92,1%	60,1
Rendimento	4,9%	4,9%	5,0%	5,0%	5,0%	5,1%	58,4
CO2	24,6	27,4	28,0	27,8	28,3	29,2	58,1
Energia	5.955,2	6.100,2	6.153,1	6.149,7	6.205,6	6.312,8	59,7
H2	55,1	57,8	59,3	59,5	60,9	65,7	58,4

Nas **Figuras 29, 30, 31 e 32** estão representados gráficos de dispersão que podem avaliar a influência da concentração de cada triglicerídeo em cada variável:

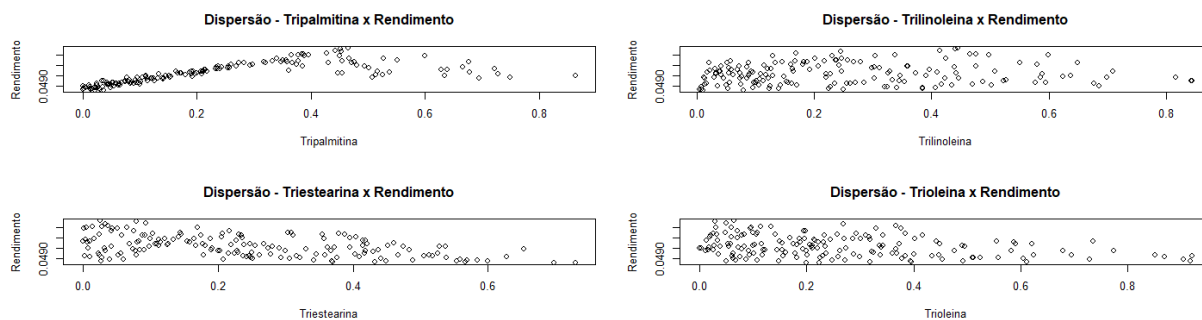


Figura 29: Dispersão - Concentração de Triglicerídeo versus Rendimento

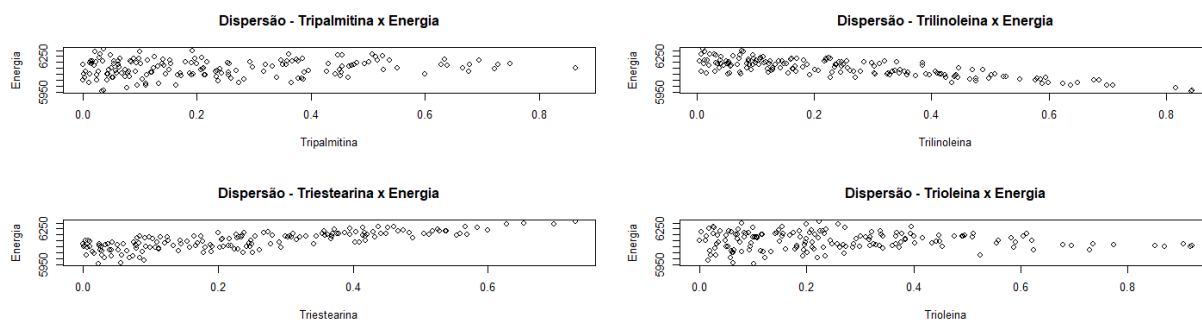


Figura 30: Dispersão - Concentração de Triglicerídeo versus Energia

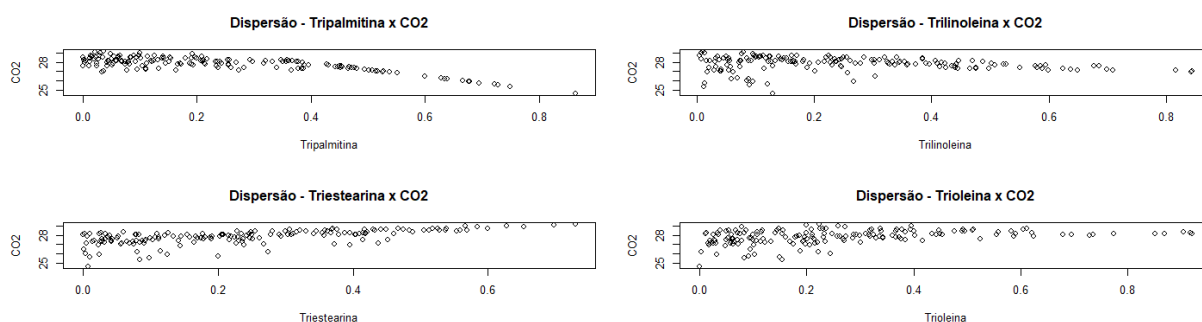


Figura 31: Dispersão - Concentração de Triglicerídeo versus Emissão de CO₂

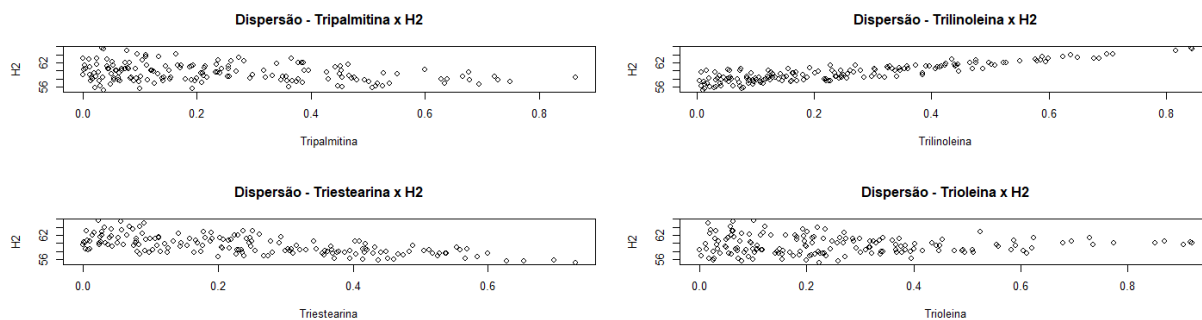


Figura 32: Dispersão - Concentração de Triglicerídeo versus Consumo de H_2

Em relação ao rendimento, nota-se que a maior correlação está com a tripalmitina, possibilitando a conclusão de que óleos que contenham maior teor desse triglicerídeo terão maior rendimento de bioGLP na reação de hidrogenação.

Em relação à energia consumida, pode-se perceber uma correlação positiva com respeito a triestearina e a tripalmitina, uma possibilidade para justificar é o maior consumo energético em relação a recuperação do óleo vegetal não reagido na DA-01, já que a corrente de reciclo (REC-OLEO) é composta por 95 % desses triglicerídeos.

Em relação à emissão de CO_2 , nota-se que há uma correlação negativa com a tripalmitina, isso se deve, provavelmente, à cinética reacional da reação de descarboxilação - os dois triglicerídeos diretamente responsáveis pela produção de CO_2 são a tripalmitina e a triestearina -, ou seja, a taxa de reação para o consumo de triestearina (também formada a partir da hidrogenação das insaturações da trilinoleína e da trioleína) é levemente maior que para a tripalmitina, contribuindo para uma maior formação de CO_2 em maiores concentração de triestearina.

Por fim, em relação ao consumo de H_2 , pode-se perceber uma correlação negativa em respeito às concentrações de tripalmitina e triestearina, isso, de fato, faz sentido ao avaliar a cinética reacional, já que esses são os triglicerídeos saturados e, portanto, não consomem hidrogênio para saturar ligações insaturadas em suas cadeias.

A **Figura 33** representa o *boxplot* das variáveis de entrada (composições dos triglicerídeos), demonstrando a dispersão dos dados aleatórios gerados para a construção do modelo *surrogate*:

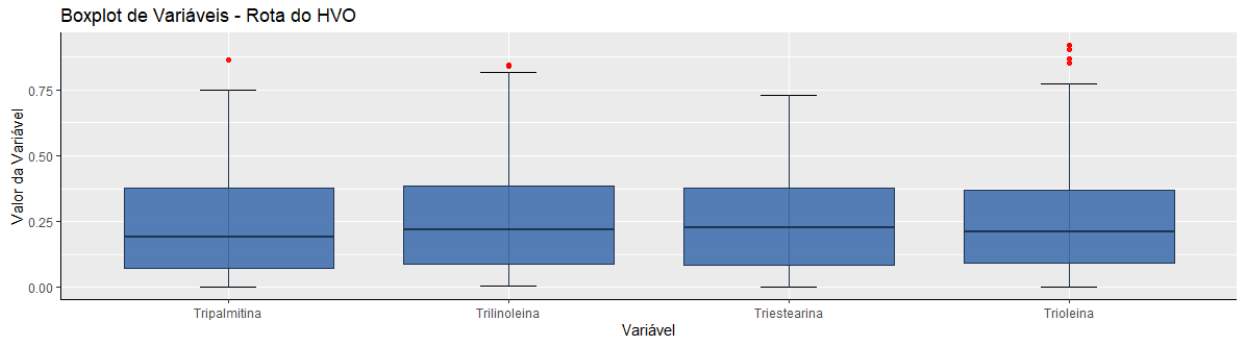


Figura 33: *Boxplot* - Composição de Triglicerídeos

A partir do histograma representado na **Figura 34**, nota-se mais facilmente as faixas em que cada variável está estabelecida, com o rendimento variando de 4,9 % até 5,1 %, a energia variando de 5.900 kW até 6.300 kW, a emissão de CO₂ variando de 24 kg/h até 29,5 kg/h e o consumo de hidrogênio variando de 55 kg/h até 66 kg/h.

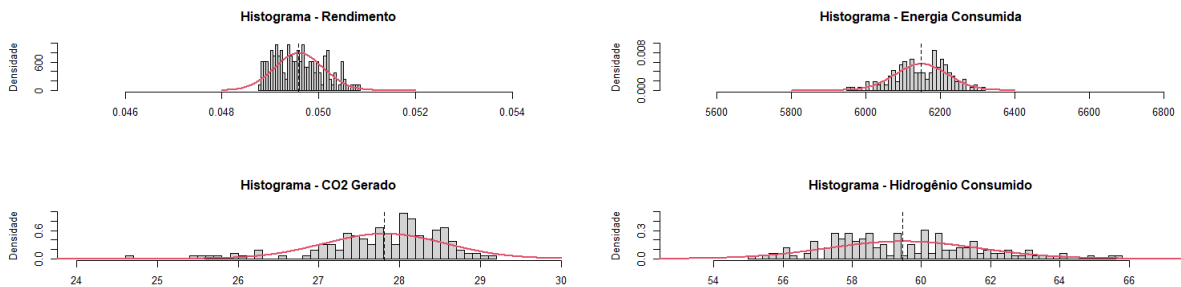


Figura 34: Histograma - Variáveis Chaves da Hidrogenação

Por fim, pode-se gerar uma matriz de correlação das variáveis de processo, apresentado na **Figura 35** comprovando algumas observações já realizadas, como a correlação positiva entre tripalmitina e o rendimento e a correlação positiva entre triestearina e o consumo de energia. Além disso, pode-se tirar conclusões das relações entre as variáveis, como por exemplo a correlação fortemente negativa entre consumo energético e o consumo de hidrogênio, ou até mesmo a correlação negativa entre a emissão de CO₂ e o rendimento.

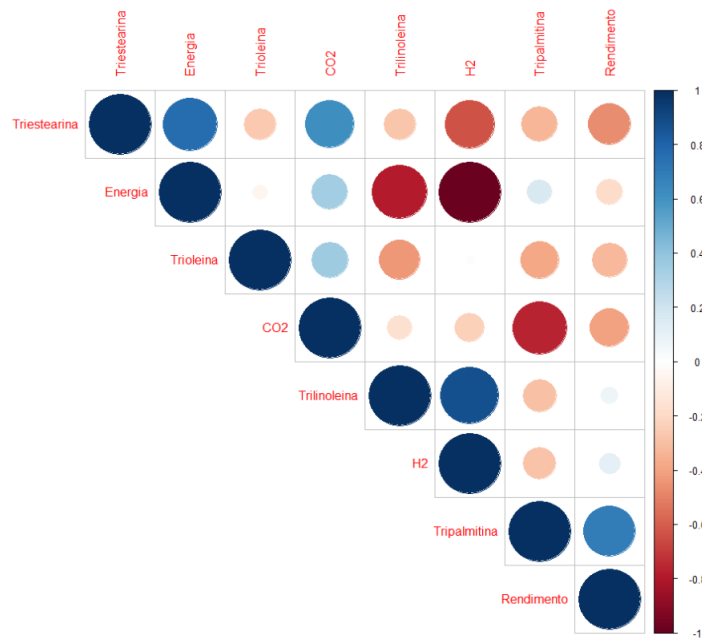


Figura 35: Matriz de Correlação - Variáveis de Processo - Hidrogenação

Com o fim do estudo das variáveis, é possível realizar uma modelagem de redes neurais, a fim de gerar um modelo preditivo em que seja possível descrever os principais indicadores do processo (rendimento de bioGLP, energia consumida, hidrogênio consumido e emissões geradas) a partir de quatro *inputs*: a composição de cada triglicerídeo no óleo vegetal.

Para isso, os dados foram normalizados, para se situarem na mesma escala e gerar um menor erro quadrático médio no modelo desenvolvido, e separados em uma partição de 80 % para treino e 20 % para teste. Após a partição dos dados, é possível criar o primeiro modelo de rede neural, utilizando-se da base de treinamento e apenas um neurônio, para avaliar o funcionamento da análise. Optou-se por modelar uma rede neural de múltiplos *outputs* a fim de criar um modelo genérico que, com o *input* das composições de triglicerídeos do óleo vegetal, gere como saída os valores das variáveis chaves para essa rota tecnológica, apresentada na **Figura 36**.

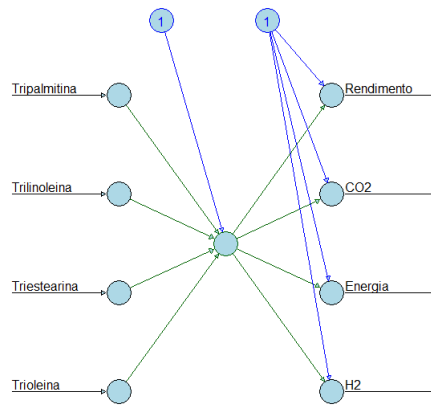


Figura 36: Rede Neural 1 - Hidrogenação - Um Neurônio com Múltiplas Saídas

Através do modelo obtido, pode-se chegar aos valores de coeficiente de determinação R^2 e de erro médio quadrático (MSE) apresentados na **Tabela 28**. Analisando a **Figura 37**, é possível perceber que foi possível obter um modelo aceitável, entretanto, há ainda uma grande dispersão entre os dados observados e os previstos, principalmente para o rendimento e para a geração de CO_2 :

Tabela 28: Resultados - Um Neurônio com Múltiplas Saídas

Variável	R^2	MSE
Rendimento	0,1941	1,98E-07
Emissão de CO_2	0,3233	4,40E-01
Consumo Energético	0,8936	5,41E+02
Consumo de H_2	0,8166	8,60E-01

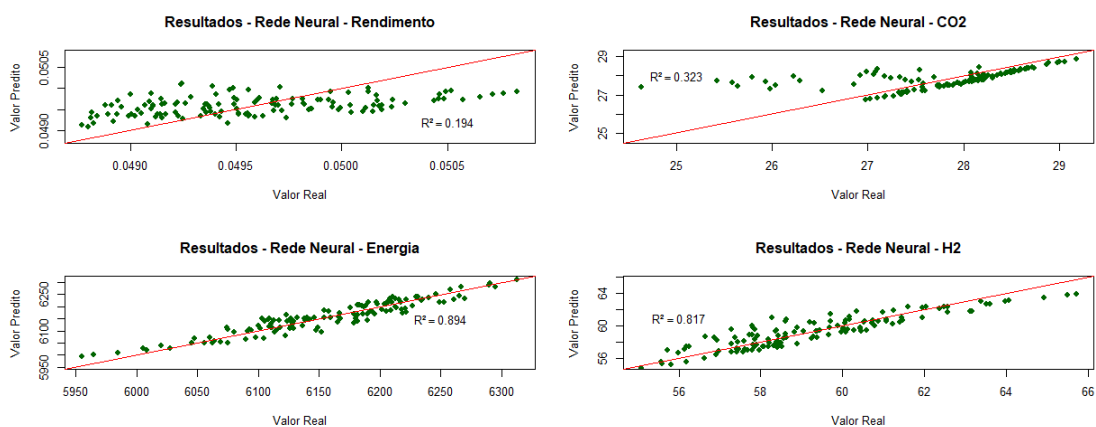


Figura 37: Valores Reais versus Preditos - Modelo Inicial - Hidrogenação

Nesse sentido, surge a necessidade de se avaliar o número de neurônios na camada oculta que gerará o melhor resultado possível de predição. Para isso, criou-se um *looping* que avalia diversos números de neurônios para a modelagem, calculando o erro médio quadrático para os dados de teste e de treinamento.

Optou-se por adotar o erro médio quadrático do rendimento como referência para essa análise, já que essa variável demonstrou os piores resultados no modelo inicial. Os gráficos apresentados na **Figura 38** demonstram os resultados de (MSE) para os dados de treinamento e de teste, respectivamente:

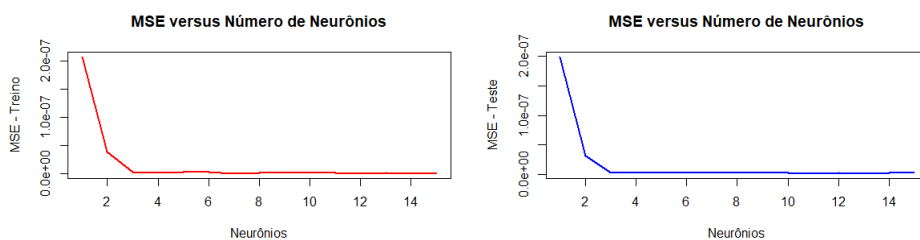


Figura 38: Análise - Número de Neurônios - Hidrogenação

Nota-se que um valor adequado para o modelo é de 12 neurônios, levando em consideração que foi a iteração que obteve o menor MSE ($9,76 \cdot 10^{-10}$). Com o número de neurônios definido, pode-se mais uma vez realizar a modelagem dos dados. O modelo foi obtido através dos doze neurônios ocultos, divididos em duas camadas de seis neurônios cada, apresentado na **Figura 39**.

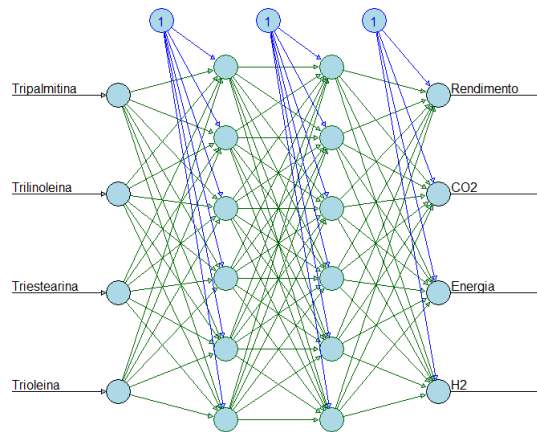


Figura 39: Rede Neural 2 - Hidrogenação - 12 Neurônios com Múltiplas Saídas

Através do modelo obtido, pode-se chegar aos valores de coeficiente de determinação R^2 e de erro médio quadrático (MSE) apresentados na **Tabela 29**. Quanto ao número de camadas ocultas, pode-se dizer que duas são suficientes para a grande maioria das aplicações, uma vez que uma camada pode aproximar-se de qualquer tipo de função. É possível perceber uma redução na dispersão dos dados, quando se analisa os valores reais versus os valores preditos, apresentados na **Figura 40**.

Tabela 29: Resultados - 12 Neurônios com Múltiplas Saídas

Variável	R^2	MSE
Rendimento	0,9936	1,57E-10
Emissão de CO2	0,9930	4,50E-03
Consumo Energético	0,9981	9,49E+00
Consumo de H2	0,9976	1,00E-02

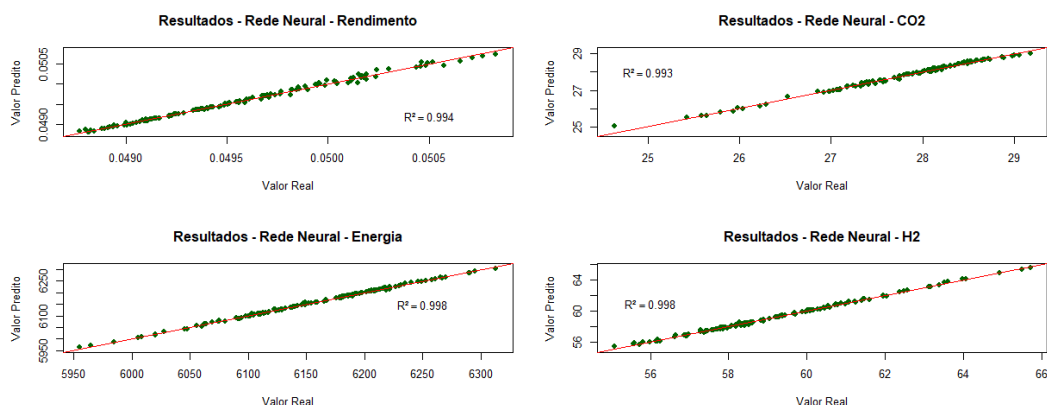


Figura 40: Valores Reais versus Preditos - Modelo Final - Hidrogenação

O modelo de rede neural desenvolvido para o processo de hidrogenação de óleo vegetal representa uma ferramenta para prever as variáveis chaves do processo, como a energia consumida, o rendimento de produtos, a emissão de CO₂ e o hidrogênio consumido, a partir do parâmetro de entrada dado por uma composição específica de triglicerídeos. Assim, o modelo permite uma compreensão mais aprofundada das relações entre a composição do óleo e os resultados do processo de hidrogenação, sem ser necessário a modelagem em um software de simulação.

A **Tabela 30** sumariza os principais resultados obtidos pelo modelo para os óleos vegetais e algumas misturas entre eles:

Tabela 30: Aplicação do Modelo de Rede para Diferentes Composições de Óleo

Óleo Vegetal	Rendimento	Geração de CO ₂ (kg/h)	H ₂ Consumido (kg/h)	Energia (kW)
Óleo de Girassol	4,931%	27,53	63,03	6.031,89
Óleo de Canola	4,918%	27,83	61,82	6.062,22
Óleo de Soja	4,936%	27,87	61,73	6.082,91
Óleo de Palma	5,015%	27,93	58,82	6.154,56
Mistura - Palma e Soja	4,991%	28,10	60,26	6.117,50
Mistura - Palma e Canola	4,977%	28,05	60,37	6.105,58
Mistura - Canola e Soja	4,926%	27,84	61,78	6.072,20
Mistura - Girassol e Soja	4,933%	27,69	62,40	6.056,55

9.1.2 Conclusões e Recomendações

A rota de hidrogenação de óleo vegetal com destilação criogênica é a principal via de obtenção de bioGLP atualmente. Portanto, sua modelagem foi realizada com mais robustez, visando uma melhor representação desse processo. Assim, foram avaliados óleos

vegetais diferentes a fim de se entender suas implicações nos parâmetros chaves do processo.

Além disso, com a função computacional desenvolvida a partir de redes neurais, pode-se variar a composição de triglicerídeos da matéria prima e avaliar como isso implicará nos resultados finais desses parâmetros chaves, possibilitando uma estimativa de rendimento, de geração de emissões e de consumos de matéria prima e de energia para qualquer composição de óleo vegetal desejada.

9.2 Captura de CO₂ com Monoetanolamina

Nota-se que, para 1000 kg/h de óleo de palma que entra no reator, gera-se uma vazão de 52,14 kg/h de biopropano, ou seja, há um rendimento de 5,21 %, dentro da faixa esperada conforme a literatura (JOHNSON, 2019). Tratando-se de emissões, a corrente de saída do reator apresenta a formação de 34,22 kg/h de CO₂, entretanto, não se pode afirmar que essa é a vazão de emissão de gás carbônico do processo como um todo, já que essa emissão será determinada a partir de sua formação na coluna de regeneração do MEA (DA-03); a corrente de saída de CO₂ do processo, representada pela corrente CO2 da coluna DA-03, é de 20,06 kg/h. Em relação a energia, a reação é exotérmica, e, portanto, consome-se 247,7 kW por 1000 kg/h de óleo de palma para manter o reator em estado isotérmico.

Na **Tabela 31** estão caracterizadas as correntes de entrada (C-06) e de saída (C-07) do reator DC-01.

Tabela 31: Correntes do Reator DC-01 - Separação com MEA - Óleo de Palma

Corrente	C-06	C-07
De	M-01	DC-01
Para	DC-01	HA-01
Temperatura (°C)	346,5	350,0
Pressão (bar)	40	40
Vazão Mássica (kg/h)	2801,9	2801,9
Vazão Mássica (kg/h)	C-06	C-07
Tripalmitina	1100,55	680,78
Trilinoleína	90,17	10,17
Triestearina	857,58	820,14
Trioleína	477,10	14,30
Hidrogênio	234,41	206,04
Propano	0,30	52,14
C15H32	0,01	54,92
C16H34	0,40	295,07
C17H36	1,20	111,06
C18H38	37,47	421,78
H2O	0,00	101,30
CO2	2,74	34,23

Tratando-se do processo global, foram gerados 50,47 kg/h de biopropano. A perda está associada aos processos de separação que ocorrem na simulação. Para o diesel verde, são obtidos 839,7 kg/h. A **Tabela 32** sumariza as correntes de produtos e emissões do processo:

Tabela 32: Produtos e Emissões - Separação com MEA - Óleo de Palma

Corrente	BIO-GLP	DIESEL-V	CO2
De	HA-03	DA-01	DA-03
Para			
Fase	Vapor	Líquida	Vapor
Temperatura (°C)	20,0	165,0	18,0
Pressão (bar)	5	1	2
Vazão Mássica (kg/h)	55,8	840,5	20,2
Vazão Mássica (kg/h)	BIO-GLP	DIESEL-V	CO2
Tripalmitina	0,00	0,00	0,00
Trilinoleína	0,00	0,00	0,00
Triestearina	0,00	0,00	0,00
Trioleína	0,00	0,00	0,00
Hidrogênio	1,13	0,01	0,00
Propano	50,47	0,63	0,00
C15H32	0,00	54,29	0,00
C16H34	0,00	292,66	0,00
C17H36	0,00	109,43	0,00
C18H38	0,00	383,38	0,00
H2O	0,14	0,07	0,09
CO2	3,95	0,05	20,06

No que diz respeito ao consumo de hidrogênio no processo, um elemento essencial como matéria-prima para a reação de hidrogenação, foi estabelecida uma vazão de entrada de 50 kg/h. O reciclo otimizou esse consumo ao longo do processo. No entanto, o consumo total estimado de hidrogênio como matéria-prima é de 29,5 kg/h. Esse valor é distribuído entre três componentes distintos: a purga, que representa a quantidade descartada; o consumo real na reação, que é o hidrogênio efetivamente utilizado; e as impurezas presentes nas correntes de saída, que referem-se ao hidrogênio que não foi completamente purificado e se mistura com outros componentes na saída do processo.

Nota-se que há um consumo muito menor de hidrogênio para esse processo em relação ao processo com destilação criogênica, devido a maior facilidade de separação dos componentes da corrente gasosa de topo do absorvedor DA-02, permitindo uma vazão menor de hidrogênio na entrada e uma maior recuperação na corrente de reciclo.

Em relação à energia gasta no processo, a **Tabela 33** descreve o quanto foi consumido para cada equipamento. O valor total utilizado no processo é de 5.925,2 W, ou seja, há uma redução de 4,5 % do consumo energético em relação ao processo com destilação criogênica. Utilizando o módulo Energy Analysis do Aspen Plus, é possível avaliar se haveria a possibilidade de otimização energética no processo através de uma integração do consumo de utilidades e, de acordo com a análise realizada pelo módulo, nota-se que há a possibilidade de reduzir esse consumo em 45,1 %.

Tabela 33: Energia e Utilidades - Separação com MEA - Óleo de Palma

Equipamento	Energia (kW)	Utilidade
Condensador - DA-01	349,4	Fria
Condensador - DA-03	1.392,4	Fria
DC-01	247,8	Fria
EA-01	25,8	Fria
EA-05	0,4	Fria
HA-01	927,6	Fria
HA-02	166,3	Fria
HA-03	2,1	Fria
Total	3.111,6 kW	
EA-02	369,4	Quente
EA-03	252,5	Quente
EA-04	6,4	Quente
EA-06	8,5	Quente
Reboiler - DA-01	717,4	Quente
Reboiler - DA-03	1.400,0	Quente
Total	2.754,2 kW	
GA-01	0,0	Elétrica
GB-01	59,3	Elétrica
Total	59,4 kW	

Realizando a análise da viabilidade energética desse processo através do PCI, pode-se obter a **Tabela 34**.

Tabela 34: Análise de PCI - Separação com MEA - Óleo de Palma

Produto	PCI (kJ/kg)	Vazão (kg/h)	Energia (kW)
BioGLP	47.570,08	50,47	666,91
Diesel Verde	26.532,55	839,75	6.189,09
Total - PCI			6.855,99
Total - Consumido			5.925,20

Nota-se que quando é considerado apenas o bioGLP, a energia gerada a partir da sua queima não seria suficientemente grande para pagar o custo energético de sua produção, mesmo com uma otimização energética do processo, entretanto, ao avaliar a energia de todos os produtos - incluindo o diesel verde - o custo energético se paga e o processo se torna energeticamente viável. Além disso, com a implementação da separação por MEA, há uma redução da energia total utilizada no processo, em relação à rota de hidrogenação com destilação criogênica, abrindo margem para uma maior viabilidade operacional.

9.2.1 Análise Paramétrica

É importante avaliar outros tipos de matéria prima para esse caso também, a fim de comparar os resultados com a rota de destilação criogênica, além disso, é imprescindível entender como os principais parâmetros do sistema podem ser afetados ao se utilizar outros óleos vegetais que não seja o de palma. Para isso, analisou-se a sensibilidade de variáveis chaves - consumo energético, rendimento de bioGLP, geração de CO₂ e H₂ consumido - ao utilizar outras três matérias primas: óleo de girassol, de canola e de soja.

Utilizando-se das mesmas composições de óleo que foram aplicadas na simulação anterior, pode-se obter os seguintes resultados, apresentados na **Tabela 35**:

Tabela 35: Resultados Para Diferentes Óleos Vegetais - Separação com MEA

Óleo Vegetal	Rendimento	Geração de CO ₂ (kg/h)	H ₂ Consumido (kg/h)	Energia (kW)
Óleo de Palma	5,047%	20,03	29,51	5.925,25
Óleo de Soja	4,914%	20,04	32,94	5.470,10
Óleo de Canola	4,897%	20,04	33,04	5.431,28
Óleo de Girassol	4,909%	20,06	34,53	5.344,39

Nota-se que, de fato, o óleo de palma ainda é o que apresenta maior rendimento,

apesar de todos estarem de acordo com o esperado pela literatura (5 %). Além disso, é evidente que há um maior consumo energético para esse óleo. Pode-se perceber também que não há grandes variações na geração de emissões, fazendo com que o tipo de óleo não influencie muito nesse parâmetro. Entretanto, nota-se que para essa simulação, diferente da anterior, o hidrogênio consumido é menor para o caso do óleo de palma.

9.2.2 Conclusões e Recomendações

A rota de hidrogenação de óleo vegetal com captura de CO₂ por coluna de MEA foi simulada devido a idéia de que o uso de diferentes operações no processo pode viabilizá-lo em termos econômicos, operacionais e ambientais. Sua modelagem foi realizada com o mesmo nível de complexidade que a simulação anterior, visando uma representação desse processo a qual pudesse servir como parâmetro de comparação entre as duas tecnologias utilizadas. Dessa forma, também foram avaliados óleos vegetais diferentes a fim de entender suas implicações nos parâmetros chaves do processo.

Nesse sentido, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- As diferentes operações utilizadas na rota de hidrogenação não alteraram a faixa de rendimento de bioGLP, mantendo-se na faixa de 5 %;
- Houve uma redução aproximada de 26 % na geração de CO₂ na rota com a coluna de MEA, isso se deve, principalmente, pela eficiência das torres de absorção e de regeneração, possibilitando com que uma fração de CO₂ esteja presente em outras correntes, em forma de impureza, e também nas correntes de solvente, em forma iônica;
- Houve uma redução aproximada de 50 % no consumo de hidrogênio na rota com a coluna de MEA, isso se deve, principalmente, pela melhor purificação e separação da corrente de hidrogênio na saída do reator, gerando um reciclo maior dessa matéria prima para o início do processo;
- Houve uma redução aproximada de 3,5 % no consumo energético na rota com a coluna de MEA, isso se deve, principalmente, pela menor demanda de utilidades que essa tecnologia exige, quando comparada com a destilação criogênica.

Projetar uma biorrefinaria requer uma triagem detalhada entre um conjunto de configurações potenciais para identificar a opção mais adequada que satisfaça um amplo

conjunto de condições. Nesse sentido, para a rota de hidrogenação, foi realizada uma avaliação detalhada entre as alternativas de operações de processo, além de matérias primas, a qual é necessária para uma tomada de decisão através de um algoritmo de otimização.

10 DESIDRATAÇÃO DA GLICERINA

A fim de padronizar a simulação com os parâmetros experimentais de (HULTEBERG; LEVEAU, 2020), foi utilizada uma concentração de 20 % de glicerina para descrever os resultados obtidos nessa rota. Para a etapa reacional, foi possível obter rendimentos compatíveis com a literatura. Isso demonstra um resultado promissor, pois foi utilizada uma rota diferente, gerada a partir de modelos cinéticos, e pode-se obter soluções conciliáveis com a de experimentos realizados em uma planta piloto da literatura.

Para 1000 kg/h de glicerina que entram no processo, houve um rendimento de 27,4 % de bioGLP, ou seja, foi gerada uma vazão de 274,3 kg/h de biopropano. Quando comparada com dados experimentais da literatura, obtidos em (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008), foi demonstrado que a produção de propano com 55 - 60 % de rendimento é possível de ser obtida a partir da glicerina.

No entanto, nota-se que os experimentos foram realizados sem otimização; espera-se, portanto, que haja possibilidades de melhorias nos rendimentos do produto otimizando as opções de catalisador e as condições do processo. Com o avanço do próprio estudo, os autores puderam obter propano com 60 - 80 % de rendimento (HULTEBERG; LEVEAU, 2020); isso se deve, principalmente, ao uso de catalisadores direcionados à produção de propano, pois, como já mencionado antes, as diversas etapas reacionais dessa rota são extremamente complexas, que podem gerar subprodutos indesejados, impactando o rendimento final.

Tratando-se de emissões, para 1000 kg/h de glicerina, foram gerados 7,2 kg/h de CO₂ e 27,8 kg/h de CO durante o processo; juntos, representam 3,5 % em massa em relação à matéria-prima. Analisando o hidrogênio consumido ao longo do processo, seja nas reações de hidrogenação ou até mesmo nas perdas pela separação e purga, foram consumidos 45 kg/h nessa rota tecnológica, o que equivale à 81,8 % da massa de entrada dessa matéria-prima.

Em relação a energia gasta no processo, 3.488,4 kW foram consumidos no total, le-

vando em consideração o balanço energético de todos os equipamentos em energia elétrica e em utilidades para aquecimento ou resfriamento. A **Tabela 36** mostra o consumo energético por equipamento.

Tabela 36: Energia e Utilidades - Desidratação da Glicerina

Equipamento	Energia (kW)	Utilidade
Condensador - DA-01	24,4	Fria
Condensador - DA-02	19,0	Fria
DC-02	449,1	Fria
DC-04	402,6	Fria
EA-04	7,0	Fria
HA-01	348,4	Fria
HA-02	387,0	Fria
HA-03	36,9	Fria
Total	1.674,4 kW	
DC-01	107,3	Quente
DC-03	251,1	Quente
EA-01	562,3	Quente
EA-02	412,7	Quente
EA-03	31,9	Quente
EA-05	115,5	Quente
Reboiler - DA-01	121,7	Quente
Reboiler - DA-02	35,3	Quente
Total	1.637,8 kW	
GA-01	4,8	Elétrica
GB-01	171,5	Elétrica
Total	176,3 kW	

Analisando a viabilidade energética desse processo, através do cálculo do valor energético do produto gerado e comparando com o consumo total de energia, obtém-se a **Tabela 37**.

Tabela 37: Análise de PCI - Desidratação da Glicerina

Produto	PCI (kJ/kg)	Vazão (kg/h)	Energia (kW)
BioGLP	45.861,57	274,32	3.494,69
CO	16.151,68	31,25	140,23
CO2	30.755,26	22,42	191,51
Total - PCI			3.826,4
Total - Consumido			3.488,4

Nota-se que a energia gerada a partir da queima apenas do bioGLP produzido é aproximadamente igual ao custo energético de sua produção, entretanto, quando se contabiliza nessa análise as correntes CO e CO₂ - com uma fração de suas composições formada por metano e etano -, obtém-se um saldo energético positivo, ainda que pequeno. Portanto, pode-se dizer que para essas condições as quais são apresentados esses resultados, o processo se paga energeticamente. Além disso, com uma otimização energética do processo seria possível reduzir esse custo - o módulo de avaliação energética do Aspen Plus estima que se pode economizar 58,92 % da energia total do processo simulado, através de uma integração energética. É importante destacar que a energia calculada é uma tentativa de estimar o custo desse processo na realidade, entretanto, como ainda não é um processo existente e com um nível de maturidade tecnológica baixo, não há fatores de comparação para identificar a veracidade da estimativa obtida. Ainda há o fato de que, conforme demonstrado experimentalmente, pode-se obter rendimentos maiores que 70 % de biopropano (BRANDIN; HULTEBERG; NILSSON, 2008).

10.1 Análise Paramétrica

Para a rota de desidratação da glicerina, nota-se que há poucas informações disponíveis na literatura sobre como esse processo seria realizado em uma escala industrial. Assim, o uso de ferramentas computacionais para avaliar essa rota de uma forma mais prática pode ser útil para entender variáveis chave desse processo. Por isso, propõe-se realizar a análise de parâmetros de interesse de processo e como eles influenciam os resultados chave do processo através do uso de um modelo *surrogate*.

A importância e praticidade dessa técnica vão além da mera substituição de simuladores de processo tradicionais. Pode surgir a questão: se existe um modelo de simulação

que pode ser executado 10 mil vezes, por que recorrer a uma rede neural? A resposta reside na eficiência e na versatilidade das redes neurais. Embora seja possível rodar o modelo de simulação repetidamente para obter todas as variáveis necessárias, esse processo pode ser extremamente demorado e oneroso, especialmente para sistemas complexos e grandes conjuntos de dados. Redes neurais, em contrapartida, podem aprender com essas simulações e prever resultados de maneira muito mais rápida e econômica.

No contexto de um mundo industrial em rápida evolução, onde a eficiência energética e a redução das emissões são cada vez mais críticas, o uso de redes neurais e outras ferramentas computacionais avançadas representam uma contribuição vital para a inovação e a sustentabilidade no design de processos.

Nesse caso, pode-se identificar que há dois parâmetros interessantes para análise, a concentração de glicerina na solução de entrada e a carga total de glicerina no processo. Realizando a variação da concentração de glicerina para um intervalo de valores entre 5 % e 95 %, nota-se que não há muita alteração em termos de rendimento - manteve-se um patamar estável em torno de 27,43 % -, consumo de hidrogênio - cerca de 45,3 kg/h de H₂ são consumidos - e geração de emissões - com 34 kg/h de emissão total no processo, somando-se a vazão de CO₂ e CO. Entretanto, quando se trata da energia total consumida, representada pela soma da energia elétrica e de utilidades quentes e frias, nota-se uma diferença em relação a sua variação em função da concentração, como demonstra o gráfico da **Figura 41**.

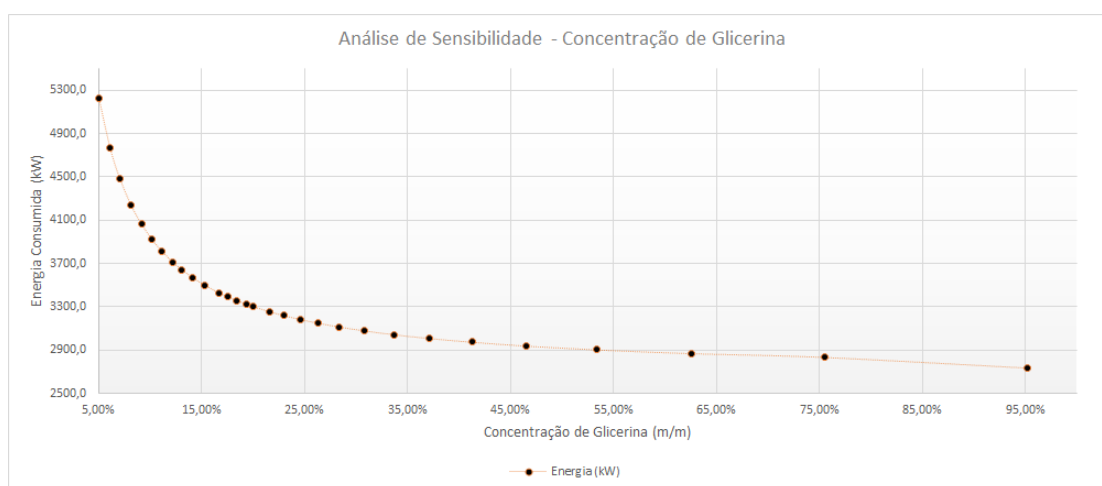


Figura 41: Análise de Sensibilidade - Concentração de Glicerina versus Energia Consumida

A vazão de base para a construção da **Figura 41** foi de 1000 kg/h de glicerina. É

possível perceber que há uma grande variação na energia total do processo quando há variação na concentração de glicerina na solução de entrada, sendo que a menor energia total gasta corresponde a 52 % da maior. Nota-se, também, uma correlação negativa entre as duas variáveis, ou seja, quanto maior é a concentração de glicerina, menor é a energia consumida; isso se deve, principalmente, pela carga térmica do processo ser maior quando há mais água presente na solução, pois o processo exige mais energia para realizar a sua evaporação. A partir de uma concentração de 35 % (vazão da solução de 2857 kg/h), há uma estabilização da energia consumida, com uma média em torno de 2.912 kW.

Ao entender que há uma relação entre a concentração de glicerina da solução de entrada com a energia do processo, optou-se por gerar um grande número de dados variando o teor de glicerina na solução (Concentração), de 5 % até 95 %, e a carga total de glicerina (Glicerina), de 200 kg/h até 10.000 kg/h. Com essas variações, pode-se escolher alguns parâmetros importantes dessa rota a fim de trazer uma maior compreensão do processo. Optou-se por gerar dados dos seguintes parâmetros: vazão de bioGLP gerada (BioGLP), rendimento (Rendimento), hidrogênio consumido no processo (H2_Consumido), energia total consumida (Energia), emissões geradas (Emissões) e saldo energético (Saldo_PCI), calculado a partir da diferença entre a energia gerada a partir da queima da corrente de bioGLP, através do cálculo do PCI, e a energia total consumida no sistema. No total, foram gerados 9.337 dados; na **Tabela 38** estão representadas algumas amostras obtidas:

Tabela 38: Dados Gerados - Variação da Concentração e da Carga de Glicerina

Glicerina (kg/h)	Concentração	BioGLP (kg/h)	Rendimento	H2_Consumido (kg/h)	Energia (kW)	Saldo_PCI (kW)	Emissões (kg/h)
2.540,0	25,0%	769,7	30,30%	115,8	8.377,7	1.431,0	85,9
3.220,0	25,0%	884,9	27,48%	145,7	10.559,3	716,6	109,4
5.200,0	35,0%	1.430,8	27,52%	236,6	16.196,1	2.036,6	176,8
8.520,0	35,0%	2.344,5	27,52%	387,9	26.515,5	3.360,6	289,6
9.620,0	40,0%	2.647,3	27,52%	438,2	29.482,5	4.252,7	327,0
8.380,0	45,0%	2.687,8	32,07%	396,1	39.854,7	-5.604,5	285,8
8.720,0	55,0%	2.548,7	29,23%	397,7	26.154,6	6.323,3	295,4
3.420,0	60,0%	1.053,9	30,82%	156,0	10.269,5	3.160,7	115,5
5.200,0	65,0%	1.430,7	27,51%	236,5	15.322,9	2.908,7	176,8
6.480,0	70,0%	1.786,0	27,56%	298,7	18.709,4	4.049,2	220,3
1.400,0	75,0%	396,8	28,34%	63,8	4.097,9	958,6	47,5
9.360,0	85,0%	2.574,4	27,50%	424,5	27.230,9	5.575,0	318,1
1.380,0	90,0%	418,6	30,33%	62,9	4.042,4	1.291,4	46,7
2.380,0	90,0%	654,4	27,50%	107,7	6.921,3	1.418,2	80,9
6.900,0	15,0%	1.897,3	27,50%	312,2	24.987,4	-810,0	234,5
7.780,0	40,0%	2.355,5	30,28%	354,8	24.143,2	5.872,8	263,1
5.500,0	55,0%	1.531,8	27,85%	250,6	16.394,6	3.124,8	186,8
8.300,0	55,0%	2.509,1	30,23%	376,9	25.142,2	6.831,8	280,7
6.060,0	70,0%	1.666,8	27,50%	274,9	17.824,4	3.415,6	206,0
3.440,0	90,0%	1.009,0	29,33%	157,0	10.004,3	2.853,9	116,5

Analisando-se apenas os dados obtidos na **Tabela 38**, pode-se chegar nas seguintes conclusões: o saldo energético calculado é negativo para 1.830 das 9.337 observações do conjunto de dados (cerca de 19,5 %), principalmente para concentrações menores ou iguais a 20 %, provavelmente devido à carga térmica exigida para evaporar a água presente na solução, conforme já discutido anteriormente, e, portanto, é válido pensar que há um maior aproveitamento energético do processo quando utiliza-se soluções mais concentradas de glicerina.

Além disso, nota-se que há *outliers* nos dados gerados, mostrando rendimentos maiores que 50 %, o que não condiz com a grande representatividade dos dados; assim, é necessário realizar um tratamento dos valores obtidos a fim de removê-los. Pode-se afirmar que a simulação gerou *outliers*, pois o processo de gerar esses resultados foi realizado a partir de diversas rodadas de simulação, com frequentes alterações dos parâmetros de entrada da solução de glicerina; isso fez com que alguns desses resultados não tenham convergido numericamente ou até mesmo tenham apresentado algum erro no decorrer da simulação.

Antes de remover os *outliers*, realizou-se algumas análises em relação ao conjunto de dados. Na **Tabela 39** está representada a sumarização estatística dos dados.

Tabela 39: Resumo Estatístico Com *Outliers* - Desidratação da Glicerina

Variável	Mínimo	1º Quartil	Mediana	Média	3º Quartil	Máximo
Vazão de Glicerina	200,0	2.640,0	5.100,0	5.096,5	7.560,0	10.000,0
Concentração	5,0%	25,0%	50,0%	50,0%	75,0%	95,0%
BioGLP	0,0	743,7	1.441,8	1.442,2	2.129,1	4.361,3
Rendimento	0,0%	27,5%	27,5%	28,3%	28,7%	64,1%
H2_Consumido	-560,0	120,1	232,1	231,8	343,7	465,9
Energia	566,3	8.523,2	16.476,1	16.975,6	24.409,6	53.312,5
Saldo.PCI	-46.128,9	359,4	1.800,6	1.402,6	3.698,5	28.214,4
Emissões	3,5	89,7	172,8	173,1	256,4	341,9

Na **Figura 42** estão representados gráficos de dispersão que podem avaliar a influência da concentração tanto no rendimento, quanto no saldo energético.

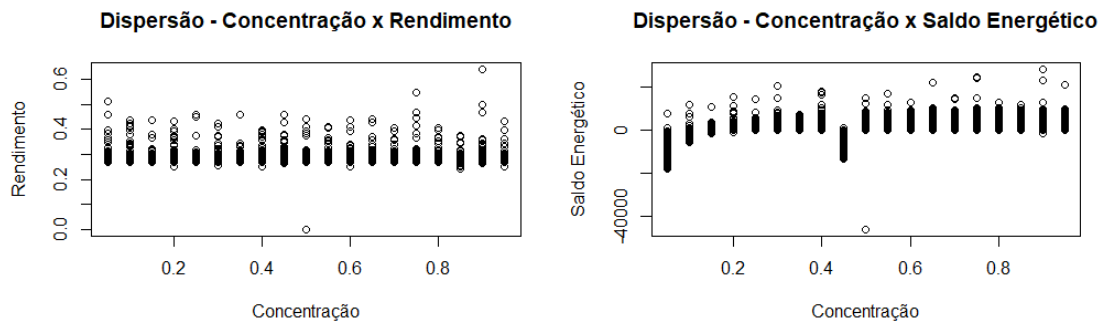


Figura 42: Dispersão - Concentração de Glicerina versus Rendimento e Saldo Energético

Pode-se perceber que há variações de rendimento para todas as concentrações avaliadas, demonstrando que há a possibilidade de a carga de glicerina estar influenciando o rendimento final, além disso, nota-se que há uma faixa de rendimento bem definida, demonstrando a rigidez dos modelos cinéticos utilizados na simulação. Em relação ao saldo energético, é possível observar que há uma tendência de se obter maior saldo em concentrações maiores, e ainda há a possibilidade de gerar saldos positivos mesmo para baixas concentrações, podendo estar relacionado às variações de carga de glicerina.

Na **Figura 43** estão representados gráficos de dispersão que podem avaliar a influência da carga da glicerina tanto no rendimento, quanto no saldo energético.

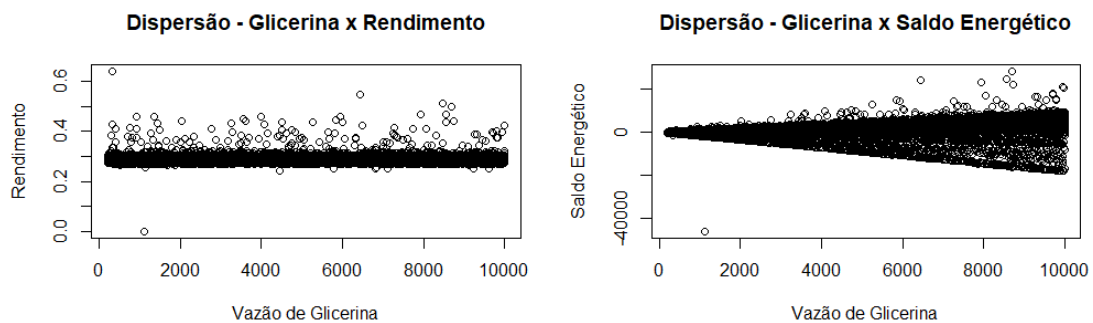


Figura 43: Dispersão - Carga de Glicerina versus Rendimento e Saldo Energético

Com a variação da vazão de glicerina, nota-se que há maior densidade de dados na faixa de rendimento estabelecida e, portanto, não há grande influência da carga no rendimento final de bioGLP. Tratando-se do saldo energético, é possível notar a tendência positiva, porém, há uma maior dispersão dos dados, indicando que há a existência de *outliers* para grandes vazões de carga. O *boxplot* na **Figura 44** pode demonstrar isso,

mostrando que há dados de saldo energético que fogem do intervalo de confiança de sua distribuição.

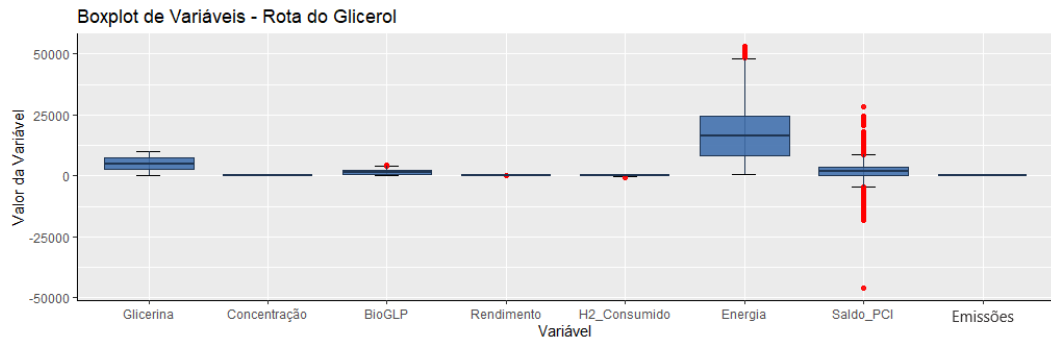


Figura 44: *Boxplot* - Variáveis de Processo

A partir do histograma representado na **Figura 45**, nota-se mais facilmente a faixa de rendimento estabelecida, variando de 27 % até 32 %, com a maior densidade de dados em torno de 28,5 %.

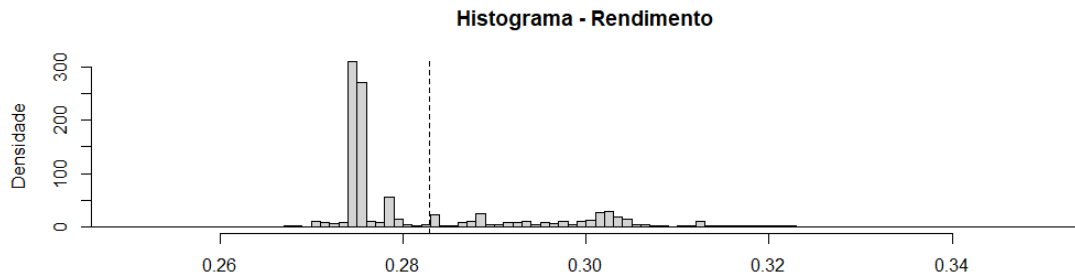


Figura 45: Histograma - Rendimento de BioGLP

Com o histograma do saldo energético na **Figura 46**, pode-se perceber que há uma distribuição normal dos dados que também contemplam uma faixa bem definida de -10.000 kW até 10.000 kW; dados que estão fora desse intervalo, estão caracterizados para serem *outliers*.

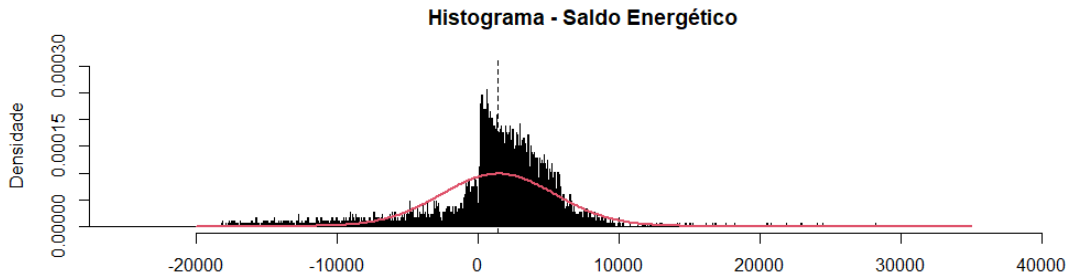


Figura 46: Histograma - Saldo Energético

Para remover os *outliers*, optou-se por realizar um tratamento multivariável, através do cálculo da distância estatística ou distância de Mahalanobis para cada observação i de todas as p variáveis. Seu cálculo é representado através da seguinte equação:

$$D_i^2 = (x_i - \bar{x})^T \cdot Cov^{-1}(x_i - \bar{x}) \quad (10.1)$$

Onde x_i é o vetor das observações no conjunto de p variáveis, \bar{x} é o vetor de médias amostrais no conjunto de p variáveis e Cov^{-1} é a matriz de covariância para as p variáveis. A vantagem deste critério é que o mesmo leva em consideração o desvio padrão de distância quadrática e a dispersão das medidas de todas as p variáveis em cada observação. O critério de corte dessa distância quadrática, pode ser o valor da variável χ_v^2 (qui-quadrado), com número de graus de liberdade v igual a p . Assim, estabelecido um grau de significância, valores da distância estatística maiores que χ_v^2 podem ser considerados *outliers* e devem ser examinados com cuidado ou até removidos do conjunto de dados.

O gráfico da **Figura 47** ilustra as distâncias obtidas, assim como a faixa de corte dos dados para a remoção dos *outliers*.

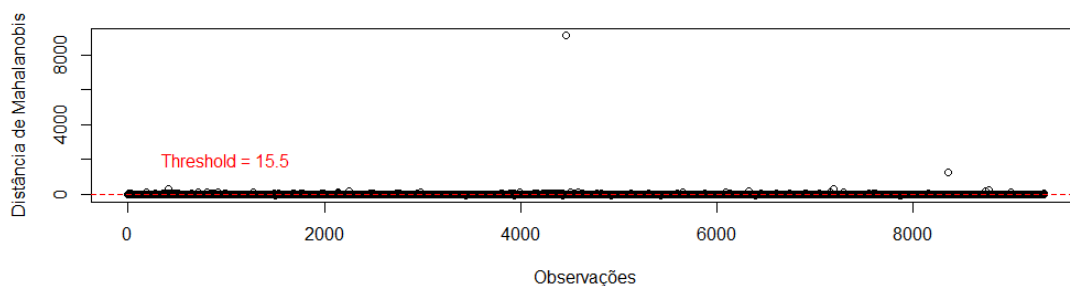


Figura 47: Distância de Mahalanobis - Dados com *Outliers*

Assim, com a remoção dos *outliers*, pode-se observar uma redução na distância estatística dos dados limpos, ilustrado na **Figura 48**.

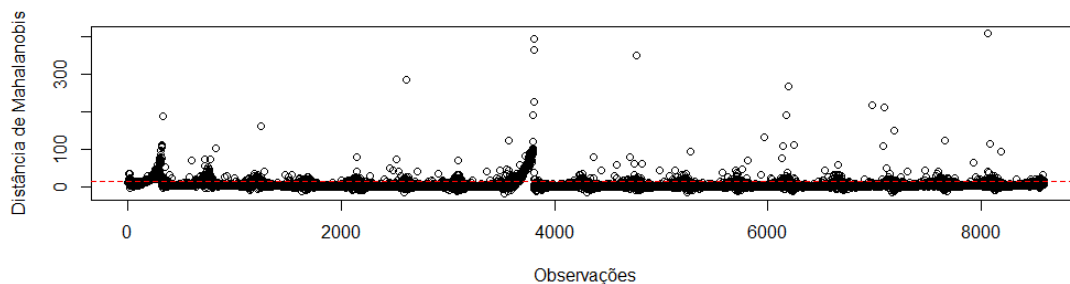


Figura 48: Distância de Mahalanobis - Dados sem *Outliers*

Com os dados limpos, pode-se realizar uma nova sumarização estatística, apresentada na **Tabela 40**:

Tabela 40: Resumo Estatístico Sem *Outliers* - Desidratação da Glicerina

Variável	Mínimo	1º Quartil	Mediana	Média	3º Quartil	Máximo
Glicerina	200,0	2.640,0	5.100,0	5.096,5	7.560,0	10.000,0
Concentração	5,0%	25,0%	50,0%	50,0%	75,0%	95,0%
BioGLP	0,0	743,7	1.441,8	1.442,2	2.129,1	4.361,3
Rendimento	0,0%	27,5%	27,5%	28,3%	28,7%	64,1%
H2_Consumido	-560,0	120,1	232,1	231,8	343,7	465,9
Energia	566,3	8.523,2	16.476,1	16.975,6	24.409,6	53.312,5
Saldo_PCI	-46.128,9	359,4	1.800,6	1.402,6	3.698,5	28.214,4
Emissões	3,5	89,7	172,8	173,1	256,4	341,9

É possível verificar a eficiência da remoção, analisando tanto o rendimento - agora com valores que correspondem à faixa antes observada -, quanto o saldo energético, que também possui valores adequados às análises anteriores. Com isso, pode-se observar a forte correlação positiva entre todas as variáveis, exceto para a concentração e energia total - conforme demonstrado anteriormente - através da matriz de correlação apresentada na **Figura 49**.

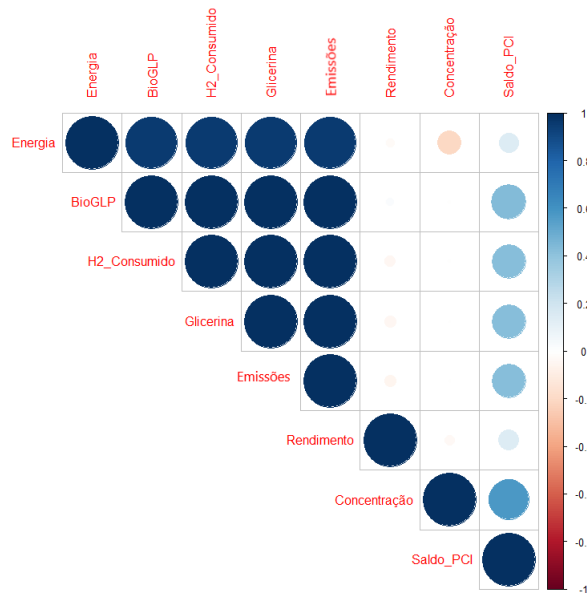


Figura 49: Matriz de Correlação - Variáveis de Processo - Desidratação

Com o estudo das variáveis e a remoção dos *outliers*, é possível realizar uma modelagem de redes neurais, a fim de gerar um modelo preditivo em que seja possível descrever os

principais indicadores do processo (rendimento de bioGLP, energia consumida, hidrogênio consumido e geração de emissões) a partir de dois *inputs*: a carga de glicerina e sua concentração.

Para isso, os dados foram normalizados, para se situarem na mesma escala e gerar um menor erro quadrático médio no modelo desenvolvido, e separados em uma partição de 80 % para treino e 20 % para teste. Após a partição dos dados, é possível criar o primeiro modelo de rede neural, utilizando-se da base de treinamento e apenas um neurônio, para avaliar o funcionamento da análise; a princípio, realizou-se o desenvolvimento do modelo para a energia total demandada no processo, devido à sua correlação com ambas as variáveis de *input*. A **Figura 50** representa a rede desenvolvida.

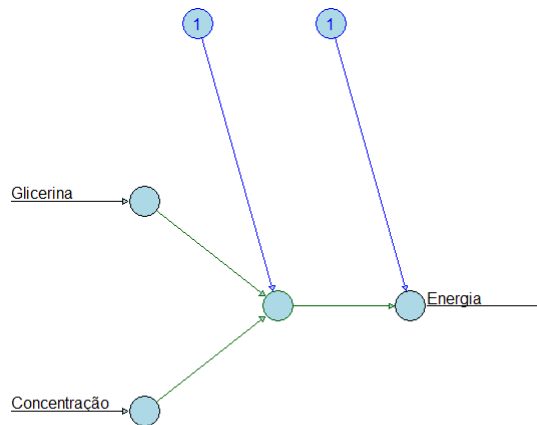


Figura 50: Rede Neural 1 - Desidratação - Energia Consumida

Através do modelo obtido, pode-se chegar aos valores de coeficiente de determinação R^2 e de erro médio quadrático (MSE) apresentados na **Tabela 41**.

Tabela 41: Resultados - Rede Neural 1

Variável	R^2	MSE
Energia	0,9502	4.067.786

Analisando o gráfico da **Figura 51**, é possível perceber que foi possível obter um modelo aceitável, entretanto, há ainda uma grande dispersão entre os dados observados e os previstos.

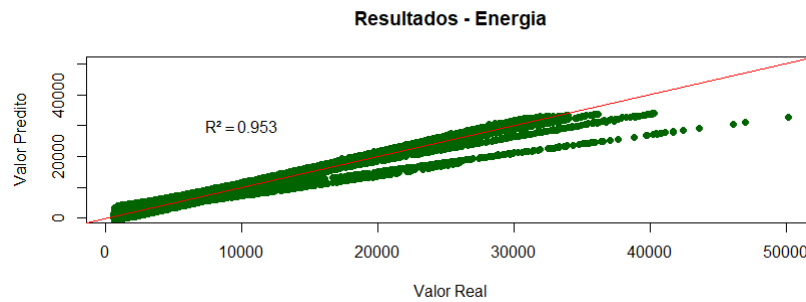


Figura 51: Valores Reais versus Preditos - Modelo Inicial - Desidratação

Nesse sentido, surge um questionamento: qual será o número de neurônios na camada oculta que gerará o melhor resultado possível de predição? Para isso, criou-se um *looping* que avalia diversos números de neurônios para a modelagem, calculando o erro médio quadrático para os dados de teste e de treinamento.

Os gráficos da **Figura 52** demonstram os resultados de (MSE) para os dados de treinamento e de teste, respectivamente:

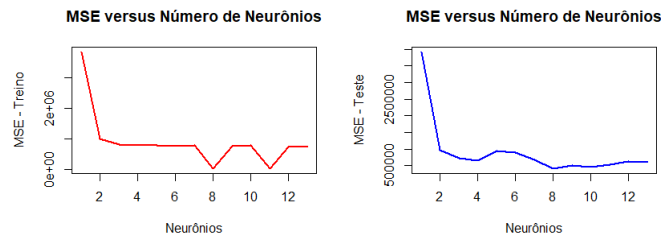


Figura 52: Análise - Número de Neurônios - Desidratação

Nota-se que um valor adequado para o modelo é a partir de 8 neurônios, levando em consideração que a partir dessa iteração, pode-se obter os menores MSE. Com o número de neurônios definido, pode-se mais uma vez realizar a modelagem dos dados. O modelo foi gerado através de oito neurônios ocultos, além disso, em primeiro instante considerou-se apenas uma camada.

Através do novo modelo, pode-se chegar aos valores de coeficiente de determinação R^2 e de erro médio quadrático (MSE) apresentados na **Tabela 42**.

Tabela 42: Resultados - Rede Neural 2

Variável	R^2	MSE
Energia	0,9908	751.554,2

Quanto ao número de camadas ocultas, pode-se dizer que duas são suficientes para a grande maioria das aplicações, uma vez que uma camada pode aproximar-se de qualquer tipo de função. Portanto, optou-se por gerar um novo modelo, com o mesmo número de neurônios, porém, dividido em 2 camadas. Acima de duas camadas, é possível que a modelagem fique muito densa em trabalho computacional, além de não trazer grandes avanços na redução do erro.

Com o novo modelo, representado na **Figura 53**, pode-se chegar aos valores de coeficiente de determinação R^2 e de erro médio quadrático (MSE) apresentados na **Tabela 43**.

Tabela 43: Resultados - Rede Neural 3

Variável	R^2	MSE
Energia	0,9918	673.009

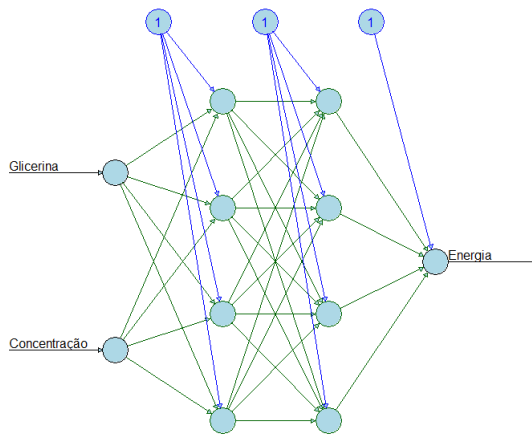


Figura 53: Rede Neural 3 - Desidratação - Energia Consumida

É possível perceber uma redução na dispersão dos dados, quando se analisa os valores reais versus os valores preditos, mostrados na **Figura 54**.

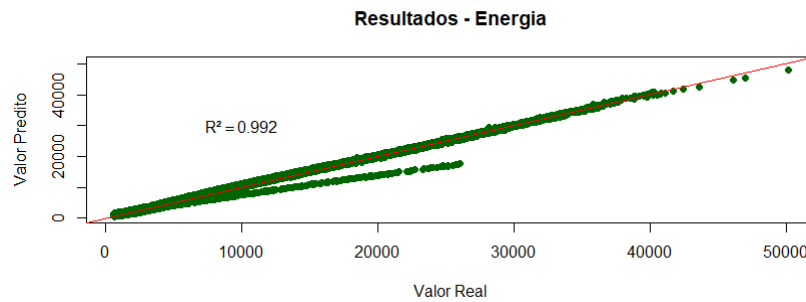


Figura 54: Valores Reais versus Preditos - Modelo Final - Desidratação

Ao modelar outras variáveis, como o rendimento, notou-se que a rede não obteve um bom resultado quanto ao obtido modelando a energia consumida, provavelmente devido à baixa correlação das demais variáveis com os dados de entrada - a carga de glicerina e a concentração. Para contornar esse problema, optou-se por utilizar os dados de energia preditos pela rede anterior como um novo *input* para modelar outra variável. Assim, considerando que os modelos tenham um coeficiente de determinação adequado, é possível realizar uma modelagem de redes neurais em série, onde uma variável prevista servirá como uma nova entrada para a próxima, e assim sucessivamente. Nesse sentido, foi modelada uma nova rede, tendo agora como a variável objetivo o H₂ consumido, mostrada na **Figura 55**.

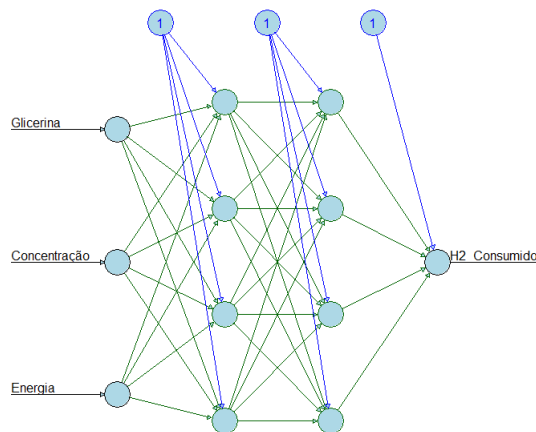


Figura 55: Rede Neural 4 - Desidratação - Hidrogênio Consumido

Através do novo modelo, pode-se chegar aos valores de coeficiente de determinação R^2 e de erro médio quadrático (MSE) apresentados na **Tabela 44**. Optou-se por fixar o

número de neurônios em 8, a mesma do modelo obtido anteriormente.

Tabela 44: Resultados - Rede Neural 4

Variável	R^2	MSE
H ₂ Consumido	0,9999	1,52

Usando a energia consumida e o hidrogênio consumido como novas variáveis de *input*, pode-se modelar uma nova rede, tendo agora como a variável objetivo a geração de emissões, representada na **Figura 56**.

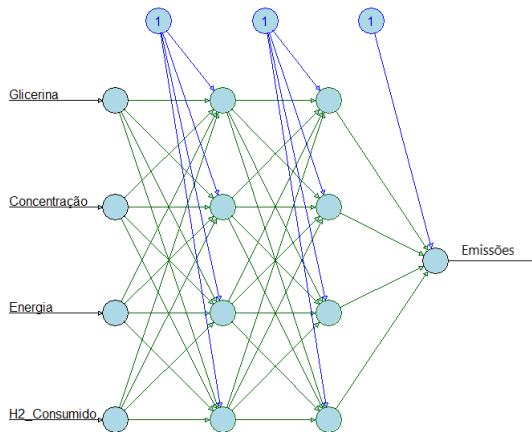


Figura 56: Rede Neural 5 - Desidratação - Geração de Emissões

Nesse novo modelo, pode-se chegar aos valores de coeficiente de determinação R^2 e de erro médio quadrático (MSE) apresentados na **Tabela 45**. Optou-se por fixar o número de neurônios em 8, a mesma dos modelos obtidos anteriormente.

Tabela 45: Resultados - Rede Neural 5

Variável	R^2	MSE
Emissões	0,9999	0,31

Usando a energia consumida, o hidrogênio consumido e a vazão de emissões como novas variáveis de *input*, pode-se modelar uma nova rede, tendo agora como a variável objetivo final o rendimento, representada na **Figura 57**.

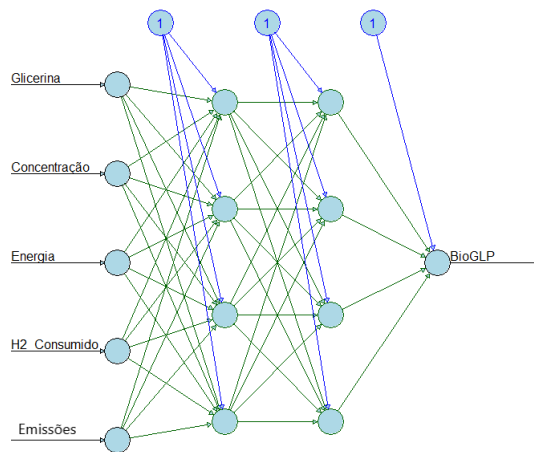


Figura 57: Rede Neural 6 - Desidratação - Rendimento

Para isso, optou-se por modelar a rede visando a variável de vazão de bioGLP produzido - dada a sua maior correlação com as outras variáveis, e, assim, calcular o rendimento a partir da vazão de glicerina da entrada.

Pode-se chegar aos valores de coeficiente de determinação R^2 e de erro médio quadrático (MSE) apresentados na **Tabela 46**. Optou-se por fixar o número de neurônios em 8, a mesma dos modelos obtidos anteriormente.

Tabela 46: Resultados - Rede Neural 6

Variável	R^2	MSE
Vazão - BioGLP	0,9938	3.821,9

É possível perceber há uma adequação considerável no modelo, quando se analisa os valores reais versus os valores preditos, na **Figura 58**, pois pode-se observar a dispersão dos valores na faixa de rendimento entre 0,26 e 0,34.

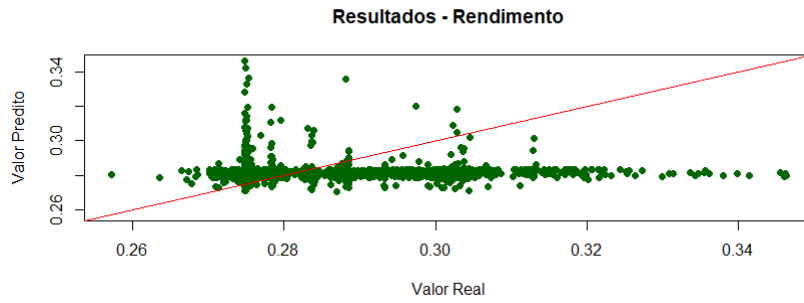


Figura 58: Valores Reais versus Preditos - Rendimento - Desidratação

Ao analisar o MSE do rendimento, obtém-se o valor de 0,00013, ou seja, mesmo com a dispersão dos resultados obtidos no modelo, não há um grande desvio de erro comparando os valores reais e preditos. A **Tabela 47** sumariza os 10 maiores valores de erro obtidos pela rede, demonstrando que os mesmos não são tão representativos no conjunto de dados total:

Tabela 47: Resultados - Desidratação - Erros no Rendimento

Glicerina (kg/h)	BioGLP - Real (kg/h)	BioGLP - Predito (kg/h)	Rendimento - Real	Rendimento - Predito	Erro
220,0	60,5	76,2	27,49%	34,63%	7,14%
220,0	60,5	75,3	27,50%	34,23%	6,73%
4.840,0	1.674,7	1.351,5	34,60%	27,92%	6,68%
6.300,0	2.182,0	1.763,2	34,64%	27,99%	6,65%
4.720,0	1.633,9	1.326,0	34,62%	28,09%	6,52%
8.200,0	2.832,9	2.309,2	34,55%	28,16%	6,39%
4.680,0	1.597,6	1.309,8	34,14%	27,99%	6,15%
240,0	66,1	80,7	27,53%	33,64%	6,11%
7.000,0	2.379,0	1.967,1	33,99%	28,10%	5,88%
240,0	66,0	80,0	27,50%	33,33%	5,82%

Assim, com os modelos de redes construídos para todas as variáveis chave do processo, pode-se construir uma função que recebe como parâmetros de entrada o banco de dados gerado pela simulação e os valores de carga e concentração de glicerina aos quais se gostaria de realizar uma predição. Com isso, essa ferramenta computacional construirá todas as redes em série e devolverá os valores preditos de energia consumida, H_2 consumido, emissões geradas e rendimento.

A implementação de uma rede neural nessa rota pode otimizar o processo de análise de variáveis, fornecendo *insights* em tempo real e facilitando a exploração de cenários alternativos e otimizações do processo, o que pode ser vital para um projeto industrial eficaz e inovador.

As Tabelas 48 e 49 resumizam alguns resultados obtidos pela função desenvolvida:

Tabela 48: Resultados - Desidratação - Rendimento e Hidrogênio Consumido

Input		Rendimento			H2 Consumido (kg/h)		
Glicerina (kg/h)	Concentração	Real	Predito	Erro	Real	Predito	Erro
1.000,0	20,00%	27,4%	34,0%	23,9%	45,0	45,4	0,9%
2.540,0	25,00%	30,3%	27,6%	9,0%	115,8	115,4	0,3%
3.220,0	25,00%	27,5%	26,8%	2,6%	145,7	146,4	0,5%
5.200,0	35,00%	27,5%	29,1%	5,7%	236,6	236,4	0,1%
8.520,0	35,00%	27,5%	27,1%	1,5%	387,9	387,6	0,1%
9.620,0	40,00%	27,5%	28,6%	3,8%	438,2	437,7	0,1%
8.380,0	45,00%	32,1%	27,0%	15,8%	396,1	381,4	3,7%
8.720,0	55,00%	29,2%	26,9%	7,9%	397,7	397,1	0,2%
3.420,0	60,00%	30,8%	26,8%	13,0%	156,0	155,5	0,3%

Tabela 49: Resultados - Desidratação - Energia e Emissões

Input		Energia (kW)			Emissões (kg/h)		
Glicerina (kg/h)	Concentração	Real	Predito	Erro	Real	Predito	Erro
1.000,0	20,00%	3.488,4	3.482,8	0,2%	35,0	33,5	4,2%
2.540,0	25,00%	8.377,7	8.726,0	4,2%	85,9	86,4	0,6%
3.220,0	25,00%	10.559,3	10.948,5	3,7%	109,4	109,7	0,3%
5.200,0	35,00%	16.196,1	16.631,4	2,7%	176,8	176,3	0,3%
8.520,0	35,00%	26.515,5	26.636,4	0,5%	289,6	289,9	0,1%
9.620,0	40,00%	29.482,5	29.563,1	0,3%	327,0	326,3	0,2%
8.380,0	45,00%	39.854,7	25.646,4	35,7%	285,8	285,2	0,2%
8.720,0	55,00%	26.154,6	26.254,5	0,4%	295,4	296,9	0,5%
3.420,0	60,00%	10.269,5	10.690,3	4,1%	115,5	116,9	1,2%

10.2 Conclusões e Recomendações

A rota de desidratação da glicerina se mostrou uma rota de grande interesse para a produção de bioGLP, pois, além de utilizar um resíduo abundante da produção de biodiesel, apresenta um grande rendimento em relação ao biopropano.

Os modelos de simulação desenvolvidos podem servir então para aprofundar os estudos dessa rota a fim de reavaliá-la, aprofundando os estudos com o intuito de torná-la uma via com um nível de maturidade tecnológica maior e, assim, ponderar sua viabilidade, considerando que os estudos de (HULTEBERG; LEVEAU, 2020) demonstram um processo otimizado, com rendimento superior ao modelo desenvolvido.

Conforme descrito anteriormente, há a formação de uma pequena fração de metano e etano nesse processo. Esses compostos, juntamente com uma parcela de hidrogênio, são removidos da simulação através das correntes de emissões CO e CO₂; uma outra alternativa para essas correntes é a utilização das mesmas como combustíveis de processo, a fim de economizar na demanda energética do processo.

Com a ferramenta computacional desenvolvida a partir de redes neurais, pode-se gerar dados a partir dos quais servirão de *input* para um modelo de otimização, variando a carga e a composição da matéria prima no processo e, assim, possibilita-se uma sensibilidade de como isso resultará nas variáveis chaves do processo, garantindo uma estimativa de rendimento, de geração de emissões e de consumos de matéria prima e de energia.

11 GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

Para a reação de síntese de Fischer-Tropsch, tomando o bagaço da cana como referência para a formação do gás de síntese, nota-se que, para 1000 kg/h de biomassa que entra no processo, gera-se, no reator DC-03, uma vazão de 7,20 kg/h de biopropano e 8,54 kg/h de biobutano, ou seja, 15,74 kg/h de bioGLP, com um rendimento de 1,57 %, dentro da faixa esperada conforme a literatura ([JOHNSON, 2019](#)).

Na **Tabela 50** estão detalhadas as correntes de entrada (C-12) e de saída (COMB-FT) do reator DC-03.

Tabela 50: Correntes do Reator DC-03 - Gaseificação e Síntese - Bagaço da Cana

Corrente	C-12	COMB-FT
De	GB-02	DC-03
Para	DC-03	EA-04
Temperatura (°C)	273,2	400,0
Pressão (bar)	50	50
Vazão Mássica (kg/h)	878,0	878,0
Vazão Mássica (kg/h)	C-12	COMB-FT
H ₂	48,60	1,25
CO	806,88	3,80
CO ₂	0,24	525,17
CH ₄	0,05	3,28
N ₂	22,20	22,20
H ₂ O	0,00	86,76
C ₂ H ₆	0,00	5,46
C ₃ H ₈	0,00	7,20
C ₄ H ₁₀	0,00	8,54
C ₅ H ₁₂	0,00	9,54
C ₆ H ₁₄	0,00	10,26
C ₇ H ₁₆	0,00	10,74
C ₈ H ₁₈	0,00	11,02
C ₉ H ₂₀	0,00	11,13
C ₁₀ - C ₁₉	0,00	98,41
C ₂₀ - C ₃₀	0,00	63,21

Tratando-se do processo global, foram gerados 15,10 kg/h de bioGLP, ou seja, há um rendimento global de 1,51 %. A perda está associada aos processos de separação que ocorrem ao longo da simulação. Para a fração mais pesada da corrente COMB-FT, com hidrocarbonetos de cinco carbonos até 30, foram gerados 215 kg/h, aproximadamente. A **Tabela 51** sumariza as correntes de produtos e emissões do processo:

Tabela 51: Produtos e Emissões - Gaseificação - 1000 kg/h de Biomassa

Biomassa	BioGLP (kg/h)	Pesados (kg/h)	CO2 (kg/h)
Bagaço da Cana	15,10	214,26	838,36
Palha da Soja	10,93	162,64	799,84
Casca do Arroz	13,99	199,55	739,69

Pesados: fração de hidrocarboneto com número de carbono entre 5 e 30.

Analisando a geração de emissões no processo, em relação ao bagaço de cana, foi gerada uma vazão total no processo de 838,36 kg/h, sendo que 37 % dessa quantidade foi gerada pela reação de gaseificação, enquanto o restante foi formado a partir da reação de Fischer-Tropsch.

Em relação à energia gasta no processo, a **Tabela 52** descreve o quanto foi consumido para cada equipamento, adotando como referência o bagaço da cana. O valor total utilizado no processo é de 4.984,0 kW, sendo que, a maior parte é utilizada em processo de separação. Utilizando o módulo Energy Analysis do Aspen Plus, é possível avaliar se haveria a possibilidade de otimização energética no processo através de uma integração do consumo de utilidades e, de acordo com a análise realizada pelo módulo, nota-se que há a possibilidade de reduzir esse consumo em 57 %.

Tabela 52: Energia e Utilidades - Gaseificação e Síntese - Bagaço da Cana

Equipamento	Energia (kW)	Utilidade
Condensador - DA-01	983,4	Fria
Condensador - DA-02	28,7	Fria
Condensador - DA-03	109,3	Fria
Condensador - DA-04	5,6	Fria
Condensador - DA-05	7,5	Fria
DC-03	843,5	Fria
EA-01	289,5	Fria
EA-04	209,1	Fria
EA-05	1,5	Fria
HA-01	780,2	Fria
Total	3.258,2 kW	
EA-02	87,1	Quente
EA-03	46,5	Quente
Reboiler - DA-01	934,0	Quente
Reboiler - DA-02	25,4	Quente
Reboiler - DA-03	107,3	Quente
Reboiler - DA-04	6,3	Quente
Reboiler - DA-05	8,7	Quente
Total	1.215,3 kW	
GB-01	402,7	Elétrica
GB-02	107,9	Elétrica
Total	510,5 kW	

Fazendo a sumarização do consumo energético para as outras biomassas analisadas, chega-se à **Tabela 53**.

Tabela 53: Energia Consumida - Gaseificação e Síntese - Biomassas

Biomassa	Energia (kW)
Bagaço da Cana	4.983,98
Palha da Soja	3.885,57
Casca do Arroz	4.467,44

Uma forma direta de analisar a viabilidade energética desse processo é através do cálculo do valor energético dos produtos gerados e compará-lo com o consumo total de energia. Isso pode ser realizado através do poder calorífico inferior (PCI) do combustível. A partir dos valores de PCI médio calculados pelo Aspen Plus, foi possível estimar a energia que seria gerada a partir da queima dos produtos do processo, representada na **Tabela 54**.

Tabela 54: Análise de PCI - Gaseificação e Síntese - Bagaço da Cana

Produto	PCI (kJ/kg)	Vazão (kg/h)	Energia (kW)
BioGLP	44.344,31	15,10	186,00
Pesados	29.903,49	214,26	1.779,78
CO2-LEVE	1.149,39	532,82	170,12
Total - PCI			2.135,9
Total - Consumido			4.984,0

CO2-LEVE: Essa corrente apresenta, além de CO₂, uma fração de componentes leves, como hidrogênio, metano e etano. Portanto, seu uso pode ser avaliado como combustível de processo.

Nota-se que quando é considerado apenas o bioGLP, a energia gerada a partir da sua queima não seria suficientemente grande para pagar o custo energético de sua produção, mesmo com uma otimização energética do processo. Ao avaliar a energia de todos os produtos - incluindo a corrente indicada para uso como combustível de processo - o custo energético ainda não se paga. Entretanto, com uma otimização energética do processo seria possível reduzir esse custo - o módulo de avaliação energética do Aspen Plus estima que se pode reduzir a energia do processo pela metade, através de uma integração energética - fazendo com que o processo se torne viável.

11.1 Análise Paramétrica

Foram realizadas três análises paramétricas para essa rota tecnológica. A primeira consiste em uma análise de sensibilidade para a temperatura do reator DC-03, onde ocorre a reação de Fischer-Tropsch. O gráfico da **Figura 59** ilustra os resultados obtidos.

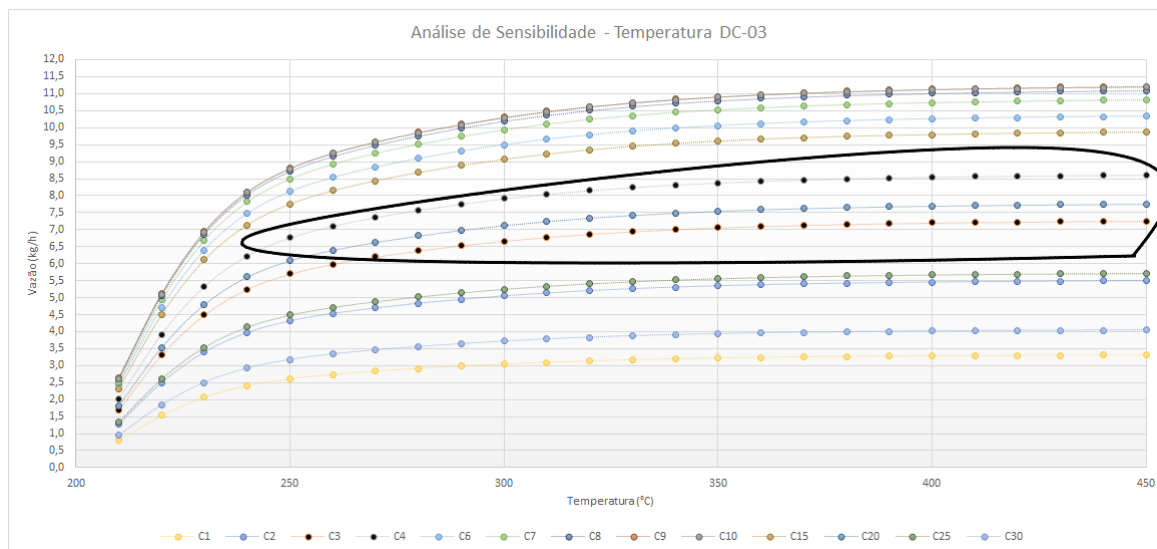


Figura 59: Análise de Sensibilidade - Temperatura na Síntese de FT

Nota-se que há um rendimento maior para todas as frações carbônicas para altas temperaturas e, portanto, visando um rendimento maior para a fração de bioGLP, optou-se por fixar a temperatura do reator em 400 °C. A partir de uma determinada temperatura - cerca de 410 °C -, percebe-se que há uma estagnação no rendimento de bioGLP, produzindo 15,7 kg/h de uma mistura de propano e butano, o que consiste em um rendimento de 1,57 % em massa em relação à biomassa que entrou no sistema.

A segunda análise consiste na sensibilidade da pressão do reator DC-03, avaliando a influência da pressão na reação de Fischer-Tropsch; como o modelo cinético escolhido está em função das pressões parciais dos componentes do gás de síntese, foi possível avaliar a atuação dessa variável no processo. O gráfico da **Figura 60** ilustra os resultados obtidos.

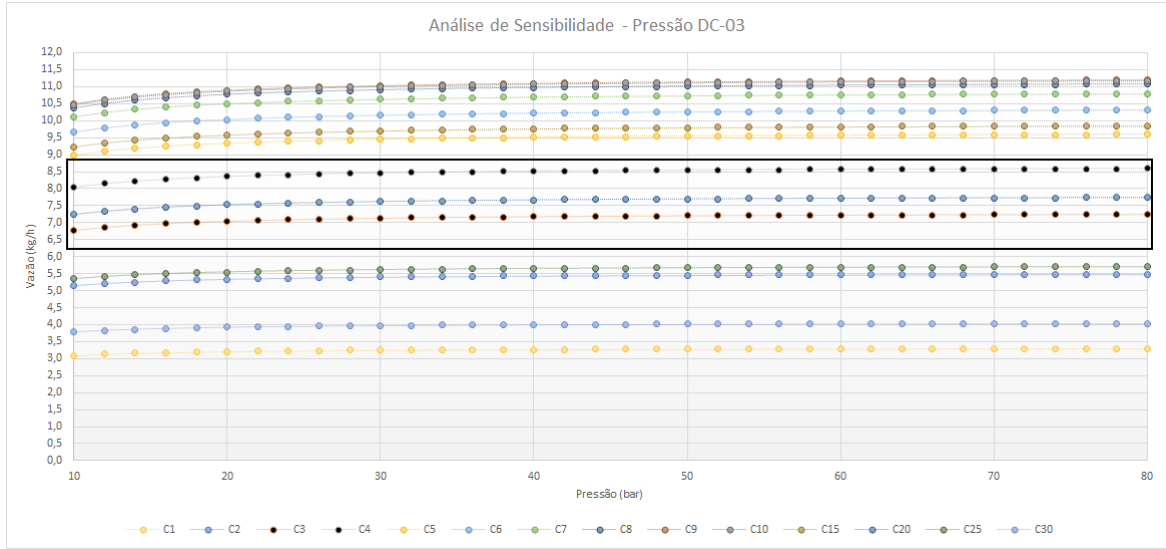


Figura 60: Análise de Sensibilidade - Pressão na Síntese de FT

Nota-se que há um rendimento maior para todas as frações carbônicas para altas pressões e, portanto, visando um rendimento maior para a fração de C3 e C4, optou-se por fixar a pressão do reator em 50 bar, levando em consideração que ao aumentar a pressão acima desse valor, não haverá grandes ganhos de rendimento, além de aumentar muito o custo do processo em termos de compressão.

A terceira análise consiste na sensibilidade da pressão do reator DC-02, avaliando a influência da pressão na reação de obtenção do gás de síntese. O gráfico da **Figura 61** ilustra os resultados obtidos.

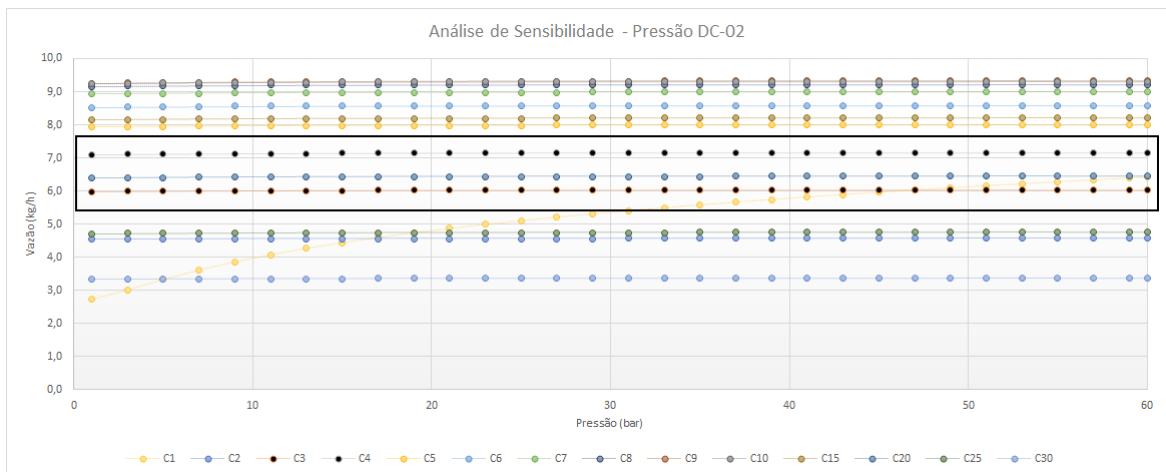


Figura 61: Análise de Sensibilidade - Pressão na Gaseificação

Nota-se que não há um ganho de rendimento considerável para a fração de C3 e C4 e,

portanto, optou-se por fixar a pressão do reator em 1 bar. Essa variável parece influenciar apenas a fração C1 do processo, que está relacionada com a produção de metano; isso se deve pela própria reação de gaseificação, que quando realizada a altas pressões, favorece a produção de CH_4 .

11.2 Conclusões e Recomendações

A rota de gaseificação se mostrou interessante em termos de produtos produzidos, considerando que há um intervalo de hidrocarbonetos que podem ser obtidos a partir desse processo. Apesar da simulação ter tido como foco a obtenção de bioGLP, não é possível direcionar essa rota para produzir apenas propano e butano como produtos principais; portanto, surge a necessidade de avaliar se o restante dos produtos obtidos podem ser comercializáveis.

Uma outra alternativa é a utilização de algumas dessas correntes como combustíveis de processo, a fim de economizar na demanda energética. Conforme já discutido anteriormente, a corrente de topo da DA-03 (CO₂-LEVE), é muito rica em CO₂, mas há também uma fração de componentes leves como hidrogênio, metano e etano presente em sua composição, possibilitando um ganho de energia ao utilizá-la como combustível. O Aspen Plus calcula o poder calorífico inferior dessa corrente como sendo 1.149,39 kJ/kg, realizando o cálculo para avaliar o quanto de energia se poderia obter a partir dessa corrente, tomando o bagaço de cana como referência, chega-se a um valor de 170,1 kW, um valor considerável a ser ganho no processo.

A corrente de fundo da DA-05 é composta por todos os hidrocarbonetos com carbono maior ou igual a cinco e, a utilização desses componentes pode ter inúmeras aplicações. É possível continuar o processo de separação dessa corrente, a fim de garantir mais produtos comercializáveis nessa rota tecnológica. Como o foco desse projeto é a obtenção do bioGLP e, optou-se por não realizar mais etapas de separação para essa corrente, pois isso afetaria o custo e a energia utilizada no processo.

Como sugestões para o aperfeiçoamento desse trabalho relacionadas a rota de gaseificação, podem-se destacar:

- Inclusão de modelos na simulação que ajuste a razão de H_2/CO , importante na reação de Fischer-Tropsch;
- Aperfeiçoar modelo de gaseificação, utilizando uma complexidade maior que não

esteja apenas atrelada ao equilíbrio químico;

- Avaliar a inclusão no modelo um processo de remoção de qualquer traço de enxofre presente na biomassa, visto que pode comprometer o catalisador nas reações de FT;
- Incluir processos de purificação do gás de síntese; tais processos são importantes para um modelo rigoroso de avaliação econômica;
- Buscar validação dos modelos através de dados experimentais.

12 RESUMO GERAL

Neste trabalho, foram simuladas e analisadas três rotas tecnológicas distintas: hidrogenação de óleo vegetal, gaseificação de biomassa e desidratação de glicerina. Cada uma dessas rotas foi examinada com o objetivo de entender seu potencial na produção de bioGLP, além de avaliar aspectos como o consumo energético, rendimento de bioGLP, emissões de CO₂ e consumo de hidrogênio.

Essas simulações proporcionaram uma compreensão das complexidades e potenciais benefícios de cada rota, abrindo caminhos para futuras pesquisas. A análise das três rotas, combinando critérios econômicos e ambientais, oferece uma visão integrada que poderá orientar a seleção e o design de processos para a produção de bioGLP em uma escala comercial.

A **Tabela 55** apresenta um resumo dos principais resultados obtidos nas simulações, organizados de forma a permitir uma comparação direta entre as diferentes rotas.

Tabela 55: Resumo - Resultados

Resultado	Hidrogenação - Destilação Criogênica	Hidrogenação - Separação com MEA	Desidratação	Gaseificação
Energia Produzida (kW)	6.818,4	6.856,0	3.826,4	2.135,9
Consumo - Utilidades Frias (kW)	3.225,0	3.111,6	1.674,4	3.258,2
Consumo - Utilidades Quentes (kW)	2.824,0	2.754,2	1.637,8	1.215,3
Consumo - Energia Elétrica (kW)	92,5	59,4	176,3	510,5
Consumo Total (kW)	6.141,5	5.925,2	3.488,5	4.984,0
Saldo Energético (kW)	676,9	930,8	337,9	-2.848,1
Emissões de CO ₂ (kg/h)	27,8	20,1	35,0	838,4
Indicador - Emissões (kg CO₂ / kg de bioGLP)	0,55	0,40	0,13	55,52
Consumo de H ₂ (kg/h)	67,2	29,5	45,0	0,0
Indicador - Consumo de H₂ (kg H₂ / kg de bioGLP)	1,33	0,58	0,16	0,00
BioGLP Gerado (kg/h)	50,43	50,47	274,30	15,10
Rendimento - Emissões (kg de bioGLP / kg de matéria prima)	5,04%	5,05%	27,43%	1,51%

Energia Produzida: Refere-se a energia estimada a partir do PCI dos produtos. Saldo Energético: Diferença entre energia gerada a partir do PCI e energia consumida. Base: 1000 kg/h de matéria-prima.

Base - Hidrogenação: Óleo de Palma. Base - Desidratação: Solução 20 % de Glicerina. Base - Gaseificação: Bagaço da cana.

PARTE V

CONCLUSÃO

Uma rota de processo é composta por uma combinação de matérias-primas, uma série de etapas de processamento e um conjunto de produtos nos quais elas podem ser convertidas. Tudo isso forma uma superestrutura de alternativas, como é exemplificado na **Figura 62**.

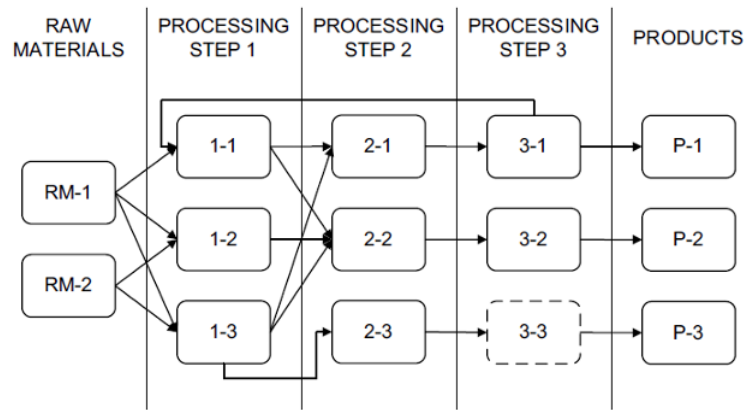


Figura 62: Representação - Superestrutura de Processos - (BERTRAN et al., 2017)

Em biorrefinarias, o grande número de configurações possíveis de processos e produtos resulta em um problema altamente complexo que não pode ser resolvido usando um pensamento heurístico. É necessário planejar estrategicamente as decisões para reagir a mudanças nos preços de mercado, identificando a configuração otimizada do processo. Assim, é preciso desenvolver uma estrutura que inclui métricas ambientais, medidas de lucratividade e outras métricas tecno-econômicas.

Para isso, a estrutura deve responder perguntas do tipo:

- Para um determinado conjunto de preços de produtos, qual deve ser a configuração do processo, ou seja, quais produtos devem ser produzidos e em quais quantidades? Qual a quantidade de matéria prima que deve ser utilizado para atender essa demanda?
- Quais são os preços dos produtos que resultam na troca entre diferentes esquemas de produção, ou seja, quais desenvolvimentos de mercado são necessários para tornar um determinado produto atraente?
- Para um determinado portfólio de produtos ou processos, como os métodos de integração de processos podem ser utilizados para otimizar as rotas de produção levando ao menor impacto ambiental?

Para se chegar na resolução desses questionamentos e no caminho otimizado da superestrutura, é necessário aplicar a metodologia proposta por (CHEALI, 2015), dividida em: (i) manipulação e representação de dados (etapa 1 e etapa 2); e (ii) formulação e solução matemática. As etapas individuais de uma estrutura sistemática são apresentadas na **Figura 63**.

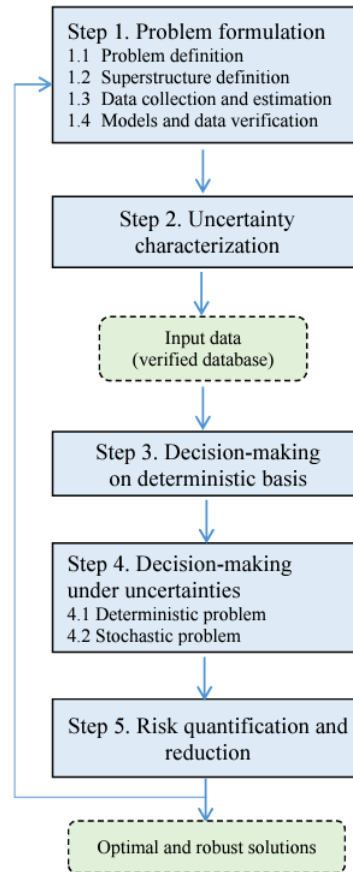


Figura 63: Estrutura Sistemática para Síntese e Projeto de Redes de Biorrefinarias - (CHEALI, 2015)

O objetivo é determinar a melhor rota de processamento entre inúmeras alternativas para converter matérias primas em produtos, sujeitas a restrições e critérios de desempenho predefinidos. O objetivo desta abordagem é criar uma biblioteca de modelos de simulação rigorosos para as rotas de processamento, juntamente com um conjunto de métricas de desempenho correspondentes. Sempre que possível, dados experimentais são usados para validar o desempenho dos modelos de simulação.

A simulação para cada processo é desenvolvida a fim de obter conhecimento sobre rendimento, conversão e consumo energético. Esse procedimento consiste na primeira

etapa da metodologia de (CHEALI, 2015).

Com os resultados obtidos nas simulações produzidas por esse trabalho, pode-se dizer que o primeiro passo para a implementação e resolução de um problema de otimização da cadeia produtiva do bioGLP foi dado. Entretanto, há ainda a necessidade de gerar a caracterização das incertezas em relação aos parâmetros técnicos de cada processo.

Para isso, em primeiro lugar, dados ou parâmetros específicos precisam ser selecionados como entradas incertas para o problema de otimização. Avaliando-se os parâmetros de processo que podem representar incertezas, é preciso identificá-los claramente. Em contraste, as variáveis de decisão, como o tipo e a carga de matéria prima para cada processo, bem como a rota tecnológica, são aspectos que o tomador de decisão pode controlar. Essas variáveis de decisão precisam ser consideradas para a resolução de um problema de otimização.

As **Tabelas 56, 57, 58 e 59**, disponíveis no **Anexo B**, resumem os resultados obtidos neste trabalho, configurando os valores atingidos para os principais indicadores do processo: energia consumida, demanda de matéria prima, geração de emissões e rendimento de produtos.

A rota de gaseificação se mostrou promissora no âmbito da diversidade de produtos. Em contrapartida, a rota de desidratação da glicerina despertou particular interesse para a obtenção de bioGLP. Esta rota mostra um rendimento expressivo para o biopropano. No que diz respeito à rota de hidrogenação de óleo vegetal com captura de CO₂, a hipótese inicial foi que mudanças de operações unitárias no processo poderiam torná-lo mais atrativo, em comparação com a rota de destilação criogênica. Assim, houve uma redução de 26 % na geração de CO₂, graças à eficiência das torres de absorção e regeneração; uma diminuição de 50 % no consumo de hidrogênio devido à purificação e separação otimizada; e uma redução de 3,5 % no consumo energético. Estes dados confirmam a necessidade de um maior entendimento das operações e matérias primas envolvidas na avaliação de rotas de processos, a fim de trazer uma compreensão das complexidades e potenciais benefícios de cada uma.

Pode-se avaliar que existem diversas rotas - com diferentes opções de processos e de matérias primas - para se produzir o bioGLP. Com isso, há uma oportunidade para avaliar a melhor forma possível para atender uma demanda comercial, ser viável economicamente e ter um desempenho ambiental satisfatório.

A modelagem computacional desses processos permite avaliar essas opções, visando uma maior viabilidade para a produção desse biocombustível, além disso, pode servir

como uma ferramenta de suporte para tomada de decisão.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, S.; DIWEKAR, U. Characterization and stochastic modeling of uncertainties in the biodiesel production. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 16, 01 2013.
- ABDELOUAHED, L. et al. Detailed modeling of biomass gasification in dual fluidized bed reactors under Aspen Plus. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 6, p. 3840–3855, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef300411k>.
- AHMED, H. S. *Power-to-X: Modelling of Fischer-Tropsch synthesis in Aspen Plus*. 61 + 3 p. Dissertação (Master's thesis) — Aalto University. School of Electrical Engineering, 2022. Disponível em: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:aalto-202201301549>.
- AL-SABAWI, M.; CHEN, J. Hydroprocessing of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: A review. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 9, p. 5373–5399, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef3006405>.
- ANDOOZ, A. et al. A comprehensive review on pyrolysis of e-waste and its sustainability. *Journal of Cleaner Production*, v. 333, p. 130191, 2022. ISSN 0959-6526. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621043560>.
- ANP. Resolução anp nº 825. In: . Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-825-de-28-de-agosto-de-2020-274891354>.
- ARVELOS, S. et al. Evaluation of different contribution methods over the performance of peng–robinson and cpa equation of state in the correlation of vle of triglycerides, fatty esters and glycerol+co2 and alcohol. *Fluid Phase Equilibria*, v. 362, p. 136–146, 2014. ISSN 0378-3812. Special Issue on PPEPPD 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381213005475>.
- ASPEN. Aspen Plus: rate based model of the CO₂ capture process by mea using Aspen Plus. In: . [S.l.]: Aspen Technology, Inc, 2008.
- AUSTGEN, D. M. et al. Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 28, n. 7, p. 1060–1073, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie00091a028>.
- AWOGBEMI, O.; ONUH, E.; KOMOLAFE, C. Thermal degradation and spectroscopic study of neat palm oil, waste palm oil, and waste palm oil methyl ester. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v. 331, p. 10, 2019. ISSN 1755-1315. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/331/1/012032>.
- BALDWIN, R. M.; NIMLOS, M. R.; ZHANG, Y. Techno-economic, feasibility, and life cycle analysis of renewable propane: Final report. 10 2022. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/1891468>.

- BBF. *BBF e Vibra, vão produzir combustível verde para aviação*. 2022. Disponível em: <https://www.brasilbiofuels.com.br/noticias/bbf-e-vibra-ex-br-vaio-produzir-combustivel-para-aviacao-com-oleo-de-palma-no-amazonas/>.
- BERTRAN, M. O. et al. A generic methodology for processing route synthesis and design based on superstructure optimization. *Computers Chemical Engineering*, v. 106, p. 892–910, 2017. ISSN 0098-1354. ESCAPE-26. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135417300303>.
- BRANDÃO, L. et al. Kinetics of propylene hydrogenation on nanostructured palladium clusters. *Chemical Engineering Journal*, v. 103, n. 1, p. 89–97, 2004. ISSN 1385-8947. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589470400258X>.
- BRANDIN, J.; HULTEBERG, C.; NILSSON, A. L. *Bio-propane from glycerol for biogas addition*. [S.l.]: Svenskt Gastekniskt Center AB, 2008. Rapport SGC 198.
- BRIONES-HIDROVO, A. et al. Environmental and energy performance of residual forest biomass for electricity generation: Gasification vs. combustion. *Journal of Cleaner Production*, v. 289, p. 125680, 2021. ISSN 0959-6526. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620357267>.
- CAVALCANTI, C. J. et al. Simulation of the soybean oil hydrotreating process for green diesel production. *Cleaner Chemical Engineering*, v. 1, p. 100004, 2022. ISSN 2772-7823. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772782322000043>.
- CHEALI, P. *Synthesis and design of optimal biorefinery*. Tese (Doutorado), 2015.
- CHEN, K. C. et al. BioLPG for clean cooking in Sub-Saharan Africa: Present and future feasibility of technologies, feedstocks, enabling conditions and financing. *Energies*, v. 14, n. 13, 2021. ISSN 1996-1073. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/13/3916>.
- CORRADINI, L. L. et al. Simulation-based design of regional biomass thermochemical conversion system for improved environmental and socio-economic performance. In: KOKOSSIS, A. C.; GEORGIADIS, M. C.; PISTIKOPOULOS, E. (Ed.). *33rd European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Elsevier, 2023, (Computer Aided Chemical Engineering, v. 52). p. 2363–2368. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780443152740503759>.
- D'ELIA, V. Simulação da produção de bioGLP a partir do bagaço de cana de açúcar. In: . [S.l.: s.n.], 2021.
- EIKELAND, M.; THAPA, R. Stepwise analysis of gasification reactions with Aspen Plus and cpfd. *International Journal of Energy Production and Management*, v. 2, p. 70–80, 01 2017.
- ERRICO, M. et al. Model calibration for the carbon dioxide-amine absorption system. *Applied Energy*, v. 183, p. 958–968, 2016. ISSN 0306-2619. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916313381>.

FERNÁNDEZ-VILLAMIL, J. M.; PANIAGUA, A. H. de M. Preliminary design of the green diesel production process by hydrotreatment of vegetable oils. In: . [S.l.: s.n.], 2018.

GARCIA, M. et al. Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 12, p. 4431–4439, 2010. ISSN 0960-8524. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410001975>.

GOPEESINGH, J. et al. Kinetic and mechanistic analysis of the hydrodeoxygenation of propanoic acid on *Pt/SiO₂*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 60, n. 45, p. 16171–16187, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03032>.

HO, J. et al. Biomass or glycerol to biofuels. In: . [S.l.: s.n.], 2010.

HUANG, Y.-F.; LO, S.-L. Predicting heating value of lignocellulosic biomass based on elemental analysis. *Energy*, v. 191, p. 116501, 2020. ISSN 0360-5442. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544219321966>.

HULTEBERG, C. A process for preparing lower hydrocarbons from glycerol. In: . Google Patents, 2010. European Patent EP 2 358 653 B1. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/EP2358653B1/en>.

HULTEBERG, C.; LEVEAU, A. Scaling up a gas-phase process for converting glycerol to propane. *Catalysts*, v. 10, n. 9, 2020. ISSN 2073-4344. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/9/1007>.

IBARRA-GONZALEZ, P. et al. Multi-objective optimization methodology for process synthesis and intensification: Gasification-based biomass conversion into transportation fuels. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 162, p. 108327, 2021. ISSN 0255-2701. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270121000313>.

JOHNSON, E. New biofuel debut: biopropane. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 9, n. 6, p. 627–629, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbb.1615>.

JOHNSON, E. Process technologies and projects for bioLPG. *Energies*, v. 12, n. 2, 2019. ISSN 1996-1073. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/2/250>.

JULIO, A. A. V. et al. Techno-economic and environmental potential of renewable diesel as complementation for diesel and biodiesel in Brazil: A comprehensive review and perspectives. *Journal of Cleaner Production*, v. 371, p. 133431, 2022. ISSN 0959-6526. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965262203013X>.

KIEFEL, R.; LÜTHJE, J. T. Conceptual process design: Production of hydrotreated vegetable oil as an additive for petro-diesel. In: . [S.l.: s.n.], 2018.

KUSHWAH, A.; REINA, T.; SHORT, M. Modelling approaches for biomass gasifiers: A comprehensive overview. *Science of The Total Environment*, v. 834, p. 155243, 2022. ISSN 0048-9697. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722023361>.

- LAWAL, A. et al. Dynamic modelling of CO_2 absorption for post combustion capture in coal-fired power plants. *Fuel*, v. 88, n. 12, p. 2455–2462, 2009. ISSN 0016-2361. 7th European Conference on Coal Research and Its Applications. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108004729>.
- LONG, F. et al. State-of-the-art technologies for biofuel production from triglycerides: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 148, p. 111269, 2021. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121005566>.
- LOX, E. S.; FROMENT, G. F. Kinetics of the fischer-tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. kinetic modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 1, p. 71–82, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie00013a011>.
- LU, J. et al. Surrogate modeling-based multi-objective optimization for the integrated distillation processes. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 159, p. 108224, 2021. ISSN 0255-2701. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270120306863>.
- MADEDDU, C.; ERRICO, M.; BARATTI, R. *CO₂ Capture by Reactive Absorption-Stripping Modeling, Analysis and Design*. [S.l.: s.n.], 2019. ISBN 978-3-030-04578-4.
- MANCO, V.; FELIPE, J. Conceptual design of a palm oil hydrotreatment reactor for commercial diesel production. In: . [S.l.: s.n.], 2019.
- MEDEROS-NIETO, F. S. et al. 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. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.201700619>.
- MEHTA, P. S.; ANAND, K. Estimation of a lower heating value of vegetable oil and biodiesel fuel. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 8, p. 3893–3898, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef900196r>.
- MENEZES, N. d. A. et al. Obtaining bioLPG via the HVO route in Brazil: A prospect study based on life cycle assessment approach. *Sustainability*, v. 14, n. 23, 2022. ISSN 2071-1050. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/23/15734>.
- MITRA, S. A technical report on gas sweetening system. 06 2015.
- MOLINO, A. et al. Biofuels production by biomass gasification: A review. *Energies*, v. 11, n. 4, 2018. ISSN 1996-1073. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/11/4/811>.
- NETL. *Commercial Use of Fischer-Tropsch Synthesis*. National Energy Technology Laboratory, 2023. Disponível em: <https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/sasol>.
- NEVES, R. C. et al. A vision on biomass-to-liquids (btl) thermochemical routes in integrated sugarcane biorefineries for biojet fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 119, p. 109607, 2020. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032119308159>.

- NIKOO, M. B.; MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using Aspen Plus. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, n. 12, p. 1245–1254, 2008. ISSN 0961-9534. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953408000688>.
- ONWUDILI, J. A.; Nouwe Edou, D. J. Process modelling and economic evaluation of biopropane production from aqueous butyric acid feedstock. *Renewable Energy*, v. 184, p. 80–90, 2022. ISSN 0960-1481. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148121016256>.
- PAULS, J. H.; MAHINPEY, N.; MOSTAFAVI, E. Simulation of air-steam gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed using Aspen Plus: A comprehensive model including pyrolysis, hydrodynamics and tar production. *Biomass and Bioenergy*, v. 95, p. 157–166, 2016. ISSN 0961-9534. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953416303221>.
- PEDROZO, H. et al. Surrogate-model based milp for the optimal design of ethylene production from shale gas. *Computers Chemical Engineering*, v. 141, p. 107015, 2020. ISSN 0098-1354. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135420303434>.
- PENG, B. et al. Comparison of kinetics and reaction pathways for hydrodeoxygenation of C3 alcohols on Pt/Al_2O_3 . *Catalysis Today*, v. 183, n. 1, p. 3–9, 2012. ISSN 0920-5861. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586111007486>.
- PHYLLIS. *Database for the Physico-chemical Composition of Lignocellulosic Biomass, Micro and Macroalgae, Various Feedstocks for Biogas Production and Biochar*. 2023. Disponível em: <https://phyllis.nl/>.
- PINSENT, B. R. W.; PEARSON, L.; ROUGHTON, F. J. W. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Trans. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 52, p. 1512–1520, 1956. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9565201512>.
- PLAZAS-GONZALEZ, M.; GUERRERO-FAJARDO, C. A.; SODRE, J. R. Modelling and simulation of hydrotreating of palm oil components to obtain green diesel. *Journal of Cleaner Production*, v. 184, p. 301–308, 2018. ISSN 0959-6526. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618306073>.
- PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 9, p. 2841–2851, 2010. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110002108>.
- RODRIGUES, A.; BORDADO, J. C.; SANTOS, R. G. d. Upgrading the glycerol from biodiesel production as a source of energy carriers and chemicals — a technological review for three chemical pathways. *Energies*, v. 10, n. 11, 2017. ISSN 1996-1073. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/10/11/1817>.

- SAFARIAN, S.; UNNTHORSSON, R.; RICHTER, C. Simulation and performance analysis of integrated gasification–syngas fermentation plant for lignocellulosic ethanol production. *Fermentation*, v. 6, n. 3, 2020. ISSN 2311-5637. Disponível em: [⟨https://www.mdpi.com/2311-5637/6/3/68⟩](https://www.mdpi.com/2311-5637/6/3/68).
- SAHITO, A. R. et al. Estimating calorific values of lignocellulosic biomass from volatile and fixed solids. *International Journal of Biomass Renewables*, v. 2, n. 1, p. 1–6, 01 2013. ISSN 2289-1692. Disponível em: [⟨https://myjms.mohe.gov.my/index.php/ijbr/article/view/13847⟩](https://myjms.mohe.gov.my/index.php/ijbr/article/view/13847).
- SEPAHI, S.; RAHIMPOUR, M. R. Chapter 10 - modeling, analysis, and simulation of cryogenic distillation processes for syngas purification: Tray and packed types. In: RAHIMPOUR, M. R.; MAKAREM, M. A.; MESHKSAR, M. (Ed.). *Advances in Synthesis Gas : Methods, Technologies and Applications*. Elsevier, 2023. v. 4, p. 275–304. ISBN 978-0-323-91879-4. Disponível em: [⟨https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323918794000011⟩](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323918794000011).
- SINDIGAS. *Informações de Mercado*. 2022. Disponível em: [⟨https://www.sindigas.org.br/?p=34997⟩](https://www.sindigas.org.br/?p=34997).
- SONTHALIA, A.; KUMAR, N. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review. *Journal of the Energy Institute*, v. 92, n. 1, p. 1–17, 2019. ISSN 1743-9671. Disponível em: [⟨https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967117301526⟩](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967117301526).
- TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S. Kinetic study on catalytic conversion of glycerol to renewable acrolein. *Chemical Engineering Transactions*, v. 56, p. 655–660, 2017.
- THEOZZO, B.; TELES DOS SANTOS, M. A MILP framework for optimal biorefinery design that accounts for forest biomass dynamics. *Computers Chemical Engineering*, v. 146, p. 107201, 2021. ISSN 0098-1354. Disponível em: [⟨https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135420312448⟩](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135420312448).
- TMR. Resolução anp nº 825. In: . Transparency Market Research, 2020. Disponível em: [⟨https://www.transparencymarketresearch.com/bio-lpg-market.html⟩](https://www.transparencymarketresearch.com/bio-lpg-market.html).
- TORRES-ORTEGA, C. E. et al. Optimal synthesis of integrated process for co-production of biodiesel and hydrotreated vegetable oil (HVO) diesel from hybrid oil feedstocks. In: *27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Elsevier, 2017, (Computer Aided Chemical Engineering, v. 40). p. 673–678. Disponível em: [⟨https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444639653501148⟩](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444639653501148).
- van Grinsven, A. Emissions of (bio)lpg and other energy carriers in domestic heating, bbqs and forklift trucks. 2021. Disponível em: [⟨https://policycommons.net/artifacts/1999892/emissions-of-biolpg-and-other-energy-carriers-in-domestic-heating-bbqs-and-forklift-trucks/2751657/⟩](https://policycommons.net/artifacts/1999892/emissions-of-biolpg-and-other-energy-carriers-in-domestic-heating-bbqs-and-forklift-trucks/2751657/).
- WLPGA. The role of LPG and bioLPG in europe. In: . [s.n.], 2019. Disponível em: [⟨https://www.wlpga.org/publication/the-role-of-lpg-biolpg-in-europe/⟩](https://www.wlpga.org/publication/the-role-of-lpg-biolpg-in-europe/).

YOO, J. W.; HATHCOCK, D. J.; EL-SAYED, M. A. Propene hydrogenation over truncated octahedral *Pt* nanoparticles supported on alumina. *Journal of Catalysis*, v. 214, n. 1, p. 1–7, 2003. ISSN 0021-9517. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951702001367>.

YOSHITAKE, H.; IWASAWA, Y. Cooperative behavior of two kinds of reaction sites and reaction mechanisms for deuteration of acrolein on SMSI-*Pt/Nb₂O₅* catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 125, n. 1, p. 227–242, 1990. ISSN 0021-9517. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002195179090092X>.

ZHAO, Y. et al. Biodegradation patterns and toxicity of the constituents of canola oil. *Proceedings of the Water Environment Federation*, v. 2005, p. 8099–8105, 01 2005.

ANEXO A – FLUXOGRAMAS DE SIMULAÇÃO

A.2 Hidrogenação de Óleo Vegetal - Separação com MEA

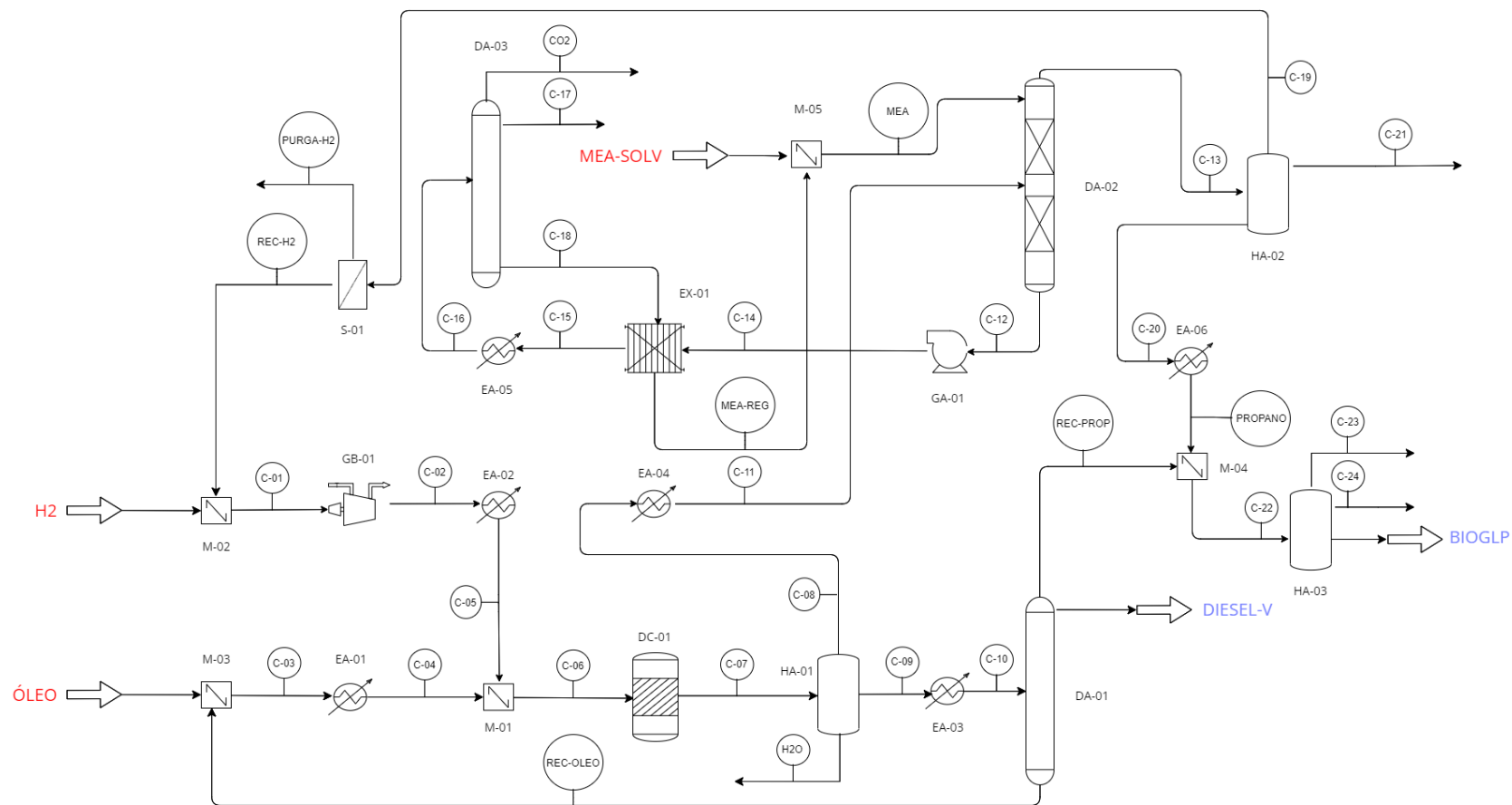


Figura 65: Fluxograma - Hidrogenação de Óleo Vegetal - Separação com MEA

ANEXO A – RESULTADOS GERAIS

A.1 Hidrogenação de Óleo Vegetal - Destilação Criogênica

Tabela 56: Resultados - Hidrogenação - Destilação Criogênica

Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - HVO	H ₂ Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Óleo de Palma	1.000	5,04%	83,46%	67,2	6.141,6	27,8
Óleo de Palma	2.000	4,94%	83,32%	134,6	10.500,6	54,2
Óleo de Palma	5.000	5,03%	83,34%	314,2	24.581,9	129,7
Óleo de Palma	8.000	5,03%	83,36%	514,3	38.314,7	203,8
Óleo de Palma	10.000	5,03%	83,36%	591,9	47.894,0	254,7
Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - HVO	H ₂ Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Óleo de Soja	1.000	4,93%	84,58%	62,5	6.066,5	27,6
Óleo de Soja	2.000	4,91%	84,45%	125,2	10.543,8	52,5
Óleo de Soja	5.000	4,91%	84,46%	331,9	24.771,9	118,5
Óleo de Soja	8.000	4,91%	84,46%	542,7	38.655,8	184,8
Óleo de Soja	10.000	4,91%	84,45%	627,4	48.316,3	231,1
Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - HVO	H ₂ Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Óleo de Canola	1.000	4,91%	84,69%	62,6	6.039,3	27,7
Óleo de Canola	2.000	4,90%	84,57%	128,4	10.498,9	52,5
Óleo de Canola	5.000	4,89%	84,57%	332,4	24.666,3	118,4
Óleo de Canola	8.000	4,89%	84,58%	543,5	38.491,6	184,7
Óleo de Canola	10.000	4,89%	84,58%	628,4	48.113,9	230,8
Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - HVO	H ₂ Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Óleo de Girassol	1.000	4,93%	84,76%	64,1	6.001,3	27,3
Óleo de Girassol	2.000	4,91%	84,61%	128,4	10.518,1	50,2
Óleo de Girassol	5.000	4,91%	84,63%	339,8	24.228,8	112,7
Óleo de Girassol	8.000	4,90%	84,61%	556,0	38.661,4	172,2
Óleo de Girassol	10.000	4,91%	84,61%	644,0	48.327,9	215,2

A.2 Hidrogenação de Óleo Vegetal - Separação com MEA

Tabela 57: Resultados - Hidrogenação - Separação com MEA

Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - HVO	H2 Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Óleo de Palma	1.000	5,05%	83,98%	29,5	5.925,2	20,1
Óleo de Palma	2.000	5,07%	83,74%	60,4	10.389,9	36,1
Óleo de Palma	5.000	5,04%	83,78%	149,8	19.280,6	127,2
Óleo de Palma	8.000	5,05%	83,78%	240,0	32.024,8	174,3
Óleo de Palma	10.000	5,05%	83,76%	300,6	40.174,8	205,7
Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - HVO	H2 Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Óleo de Soja	1.000	4,91%	84,92%	32,9	5.470,1	20,0
Óleo de Soja	2.000	4,93%	84,76%	67,3	9.587,8	36,3
Óleo de Soja	5.000	4,91%	84,77%	167,3	19.092,42	127,1
Óleo de Soja	8.000	4,92%	84,78%	268,0	31.726,7	175,5
Óleo de Soja	10.000	4,92%	84,76%	335,7	39.798,2	205,1
Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - HVO	H2 Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Óleo de Canola	1.000	4,90%	85,04%	33,0	5.431,3	20,0
Óleo de Canola	2.000	4,91%	84,86%	67,5	9.499,4	36,4
Óleo de Canola	5.000	4,90%	84,87%	167,9	18.978,9	127,0
Óleo de Canola	8.000	4,90%	84,88%	268,8	31.553,7	177,7
Óleo de Canola	10.000	4,90%	84,86%	336,6	39.576,9	206,1
Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - HVO	H2 Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Óleo de Girassol	1.000	4,91%	84,96%	34,5	5.344,4	20,1
Óleo de Girassol	2.000	4,93%	84,93%	70,4	9.293,8	36,4
Óleo de Girassol	5.000	4,91%	84,93%	175,5	18.918,2	126,9
Óleo de Girassol	8.000	4,92%	84,94%	281,1	31.437,8	179,7
Óleo de Girassol	10.000	4,92%	84,92%	352,0	39.433,7	205,2

A.3 Desidratação da Glicerina

Tabela 58: Resultados - Desidratação

Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	H ₂ Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Glicerina - Solução 20 %	1.000	27,52%	45,5	3.386,7	34,0
Glicerina - Solução 20 %	2.000	27,12%	90,7	6.795,3	68,0
Glicerina - Solução 20 %	5.000	27,50%	226,3	17.036,5	169,9
Glicerina - Solução 20 %	8.000	30,18%	365,0	27.368,2	270,5
Glicerina - Solução 20 %	10.000	27,49%	453,9	33.974,4	339,9
Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	H ₂ Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Glicerina - Solução 50 %	1.000	27,50%	45,5	3.007,8	34,0
Glicerina - Solução 50 %	2.000	28,89%	90,8	6.063,9	67,8
Glicerina - Solução 50 %	5.000	27,51%	227,4	15.032,2	170,0
Glicerina - Solução 50 %	8.000	27,50%	362,6	24.138,3	271,9
Glicerina - Solução 50 %	10.000	27,75%	453,8	30.168,1	339,7
Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	H ₂ Consumido (kg/h)	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Glicerina - Solução 80 %	1.000	27,85%	45,6	2.908,5	34,0
Glicerina - Solução 80 %	2.000	28,86%	91,1	5.851,6	67,8
Glicerina - Solução 80 %	5.000	27,50%	226,3	14.628,3	169,9
Glicerina - Solução 80 %	8.000	30,24%	363,1	23.661,2	270,5
Glicerina - Solução 80 %	10.000	29,13%	452,7	29.497,7	338,8

A.4 Gaseificação e Síntese

Tabela 59: Resultados - Gaseificação

Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - Pesados	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Bagaço da Cana de Açúcar	1.000	1,51%	21,38%	4.705,8	838,4
Bagaço da Cana de Açúcar	2.000	1,51%	21,38%	9.058,8	1.676,7
Bagaço da Cana de Açúcar	5.000	1,51%	21,38%	22.822,8	4.191,8
Bagaço da Cana de Açúcar	8.000	1,51%	21,38%	35.878,8	6.706,9
Bagaço da Cana de Açúcar	10.000	1,51%	21,38%	44.228,5	8.383,6
Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - Pesados	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Palha da Soja	1.000	1,15%	16,27%	3.797,9	799,8
Palha da Soja	2.000	1,15%	16,27%	7.774,5	1.599,7
Palha da Soja	5.000	1,15%	16,27%	19.525,6	3.999,2
Palha da Soja	8.000	1,15%	16,27%	30.919,3	6.398,7
Palha da Soja	10.000	1,15%	16,27%	38.336,4	7.998,4
Matéria Prima	Carga (kg/h)	Rendimento - BioGLP	Rendimento - Pesados	Energia Consumida (kW)	Emissões (kg/h)
Casca do Arroz	1.000	1,41%	19,95%	4.075,0	738,7
Casca do Arroz	2.000	1,41%	19,95%	8.179,2	1.477,4
Casca do Arroz	5.000	1,41%	19,95%	20.612,0	3.693,4
Casca do Arroz	8.000	1,41%	19,95%	32.388,3	5.909,4
Casca do Arroz	10.000	1,41%	19,95%	39.910,9	7.386,8

ANEXO B – BALANÇOS DE MASSA

B.1 Hidrogenação de Óleo Vegetal - Destilação Criogênica

Tabela 60: Balanço de Massa 01 - Destilação Criogênica

Corrente	BIOGLP	C-01	C-02	C-03	C-04	C-05	C-06	C-07	C-08	C-09
De	HA-04	M-02	GB-01	M-03	EA-01	EA-02	M-01	DC-01	HA-01	HA-01
Para		GB-01	EA-02	EA-01	M-01	M-01	DC-01	HA-01	HA-02	EA-03
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Líquida		Vapor			Vapor	Líquida
Temperatura (°C)	20,0	-105,2	-51,8	277,6	350,0	350,0	347,9	350,0	40,0	40,0
Pressão (bar)	5,0	20,0	40,0	1,0	1,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Vazão Mássica (kg/h)	56,0	430,0	430,0	6179,2	6179,2	430,0	6609,2	6609,2	475,9	6041,9
Vazão Mássica (kg/h)	BIOGLP	C-01	C-02	C-03	C-04	C-05	C-06	C-07	C-08	C-09
Tripalmitina	0,00	0,00	0,00	1700,77	1700,77	0,00	1700,74	1281,07	0,00	1281,07
Trilinoleína	0,00	0,00	0,00	99,15	99,15	0,00	99,15	19,15	0,00	19,15
Triestearina	0,00	0,00	0,00	1582,30	1582,30	0,00	1582,32	1544,80	0,00	1544,80
Trioleína	0,00	0,00	0,00	489,73	489,73	0,00	489,73	26,93	0,00	26,93
Hidrogênio	2,71	420,05	420,05	0,00	0,00	420,05	420,05	391,67	388,96	2,71
Propano	50,43	0,34	0,34	0,00	0,00	0,34	0,34	52,18	41,54	10,64
C15H32	0,00	0,00	0,00	0,30	0,30	0,00	0,30	55,20	0,00	55,20
C16H34	0,00	0,00	0,00	16,44	16,44	0,00	16,44	311,06	0,01	311,05
C17H36	0,00	0,00	0,00	67,68	67,68	0,00	67,68	177,55	0,00	177,55
C18H38	0,00	0,00	0,00	2222,86	2222,86	0,00	2222,85	2607,22	0,01	2607,20
H2O	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	101,29	6,99	3,00
CO2	2,58	9,57	9,57	0,00	0,00	9,57	9,57	41,06	38,44	2,62

Tabela 61: Balanço de Massa 02 - Destilação Criogênica

Corrente	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19
De	EA-03	HA-02	HA-02	EA-04	DA-02	HA-03	VA-01	GB-02	M-04	HA-04
Para	DA-01	S-01	EA-04	DA-02	HA-03		M-04	M-04	HA-04	
Fase	Líquida	Vapor	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida		Vapor	Vapor	Líquida
Temperatura (°C)	200,0	-135,0	-135,0	-10,0	106,8	100,0	42,6	338,3	198,8	20,0
Pressão (bar)	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Vazão Mássica (kg/h)	6041,9	400,0	76,0	76,0	47,9	6,3	41,6	27,5	69,1	13,1
Vazão Mássica (kg/h)	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19
Tripalmitina	1281,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Trilinoleína	19,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Triestearina	1544,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Trioleína	26,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hidrogênio	2,71	388,94	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	2,71	2,71	0,00
Propano	10,64	0,38	41,16	41,16	40,87	0,00	40,87	10,28	51,15	0,71
C15H32	55,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,41	1,42	1,42
C16H34	311,05	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	4,59	4,60	4,60
C17H36	177,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,99	0,99
C18H38	2607,20	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	2,13	2,14	2,14
H2O	3,00	0,00	6,99	6,99	6,99	6,33	0,66	2,81	3,47	3,24
CO2	2,62	10,64	27,80	27,80	0,00	0,00	0,00	2,59	2,59	0,01

Tabela 62: Balanço de Massa 03 - Destilação Criogênica

Corrente	CO2	DIESEL-V	H2	H2O	OLEO	PROPANO	PURGA-H2	REC-H2	REC-OLEO	REC-PROP
De	DA-02	DA-01		HA-01		HA-03	S-01	S-01	DA-01	DA-01
Para			M-02		M-03	VA-01		M-02	M-03	GB-02
Fase	Vapor	Líquida	Vapor	Líquida	Líquida	Vapor			Líquida	Vapor
Temperatura (°C)	4,8	165,0	50,0	40,0	25,0	100,0	-136,3	-136,3	315,3	165,0
Pressão (bar)	40,0	1,0	20,0	40,0	1,0	40,0	20,0	20,0	1,0	1,0
Vazão Mássica (kg/h)	28,1	835,2	70,0	91,3	1000,0	41,6	40,0	360,0	5179,2	27,5
Vazão Mássica (kg/h)	CO2	DIESEL-V	H2	H2O	OLEO	PROPANO	PURGA-H2	REC-H2	REC-OLEO	REC-PROP
Tripalmitina	0,00	0,00	0,00	0,00	419,70	0,00	0,00	0,00	1281,07	0,00
Trilinoleína	0,00	0,00	0,00	0,00	80,00	0,00	0,00	0,00	19,15	0,00
Triestearina	0,00	0,00	0,00	0,00	37,50	0,00	0,00	0,00	1544,80	0,00
Trioleína	0,00	0,00	0,00	0,00	462,80	0,00	0,00	0,00	26,93	0,00
Hidrogênio	0,02	0,01	70,00	0,00	0,00	0,00	38,89	350,05	0,00	2,71
Propano	0,29	0,36	0,00	0,00	0,00	40,87	0,04	0,34	0,00	10,28
C15H32	0,00	53,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	1,41
C16H34	0,00	290,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	16,44	4,59
C17H36	0,00	108,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	67,68	0,99
C18H38	0,00	382,22	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	2222,86	2,13
H2O	0,00	0,19	0,00	91,31	0,00	0,66	0,00	0,00	0,00	2,81
CO2	27,80	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	1,06	9,57	0,00	2,59

Tabela 64: Balanço de Massa 02 - Separação com MEA

Corrente	C-07	C-08	C-09	C-10	C-11	C-12	C-13
De	DC-01	HA-01	HA-01	EA-03	EA-04	DA-02	DA-02
Para	HA-01	EA-04	EA-03	DA-01	DA-02	GA-01	HA-02
Fase		Vapor	Líquida	Líquida	Vapor	Líquida	Vapor
Temperatura (°C)	350,0	30,0	30,0	200,0	38,0	15,6	26,6
Pressão (bar)	40,0	40,0	40,0	40,0	5,0	0,8	0,8
Vazão Mássica (kg/h)	2801,9	283,2	2419,7	2419,7	283,2	181,3	294,5
Vazão Mássica (kg/h)	C-07	C-08	C-09	C-10	C-11	C-12	C-13
Tripalmitina	680,78	0,00	680,78	680,78	0,00	0,00	0,00
Trilinoleína	10,17	0,00	10,17	10,17	0,00	0,00	0,00
Triestearina	820,14	0,00	820,14	820,14	0,00	0,00	0,00
Trioleína	14,30	0,00	14,30	14,30	0,00	0,00	0,00
Hidrogênio	206,04	204,93	1,10	1,10	204,93	0,00	204,93
Propano	52,14	43,87	8,27	8,27	43,87	0,00	43,87
C15H32	54,92	0,00	54,92	54,92	0,00	0,01	0,00
C16H34	295,07	0,01	295,06	295,06	0,01	0,01	0,00
C17H36	111,06	0,00	111,06	111,06	0,00	0,00	0,00
C18H38	421,78	0,00	421,78	421,78	0,00	0,00	0,00
H2O	101,30	1,80	0,53	0,53	1,80	46,32	39,83
CO2	34,23	32,59	1,64	1,64	32,59	0,00	5,42
MEA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	31,91	0,44
H3O+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OH-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCO3-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
CO3-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
MEAH+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	38,50	0,00
MEACOO-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	64,51	0,00

Tabela 65: Balanço de Massa 03 - Separação com MEA

Corrente	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20
De	GA-01	EX-1	EA-05	DA-03	DA-03	HA-02	HA-02
Para	EX-1	EA-05	DA-03		EX-1	S-01	EA-06
Fase	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Vapor	Líquida
Temperatura (°C)	15,8	114,0	112,9	18,0	128,1	-130,0	-130,0
Pressão (bar)	2,9	2,9	2,9	2,0	2,1	40,0	40,0
Vazão Mássica (kg/h)	181,3	181,3	181,3	59,8	76,7	208,3	46,5
Vazão Mássica (kg/h)	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20
Tripalmitina	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Trilinoleína	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Triestearina	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Trioleína	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hidrogênio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	204,90	0,03
Propano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	43,53
C15H32	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
C16H34	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
C17H36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C18H38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	46,22	46,23	46,23	59,59	3,23	0,00	0,13
CO2	0,00	8,20	7,98	0,22	0,01	3,05	2,37
MEA	32,07	54,96	54,35	0,00	72,99	0,00	0,44
H3O+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OH-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCO3-	0,17	0,29	0,30	0,02	0,00	0,00	0,00
CO3-	0,17	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
MEAH+	38,66	26,93	27,24	0,02	0,16	0,00	0,00
MEACOO-	63,96	44,62	45,14	0,00	0,27	0,00	0,00

Tabela 67: Balanço de Massa 05 - Separação com MEA

Corrente	H2O	MEA	MEA-REG	MEA-SOLV	OLEO
De	HA-01	M-05	EX-1		
Para		DA-02	M-05	M-05	M-03
Fase	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida
Temperatura (°C)	30,0	29,7	28,7	40,0	25,0
Pressão (bar)	40,0	10,0	2,1	1,1	1,0
Vazão Mássica (kg/h)	99,0	192,5	76,7	115,9	1000,0
Vazão Mássica (kg/h)	H2O	MEA	MEA-REG	MEA-SOLV	OLEO
Tripalmitina	0,00	0,00	0,00	0,00	419,70
Trilinoleína	0,00	0,00	0,00	0,00	80,00
Triestearina	0,00	0,00	0,00	0,00	37,50
Trioleína	0,00	0,00	0,00	0,00	462,80
Hidrogênio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C15H32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C16H34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C17H36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C18H38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	98,97	84,35	3,23	81,12	0,00
CO2	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00
MEA	0,00	108,08	72,98	34,77	0,00
H3O+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OH-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCO3-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO3-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEAH+	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00
MEACOO-	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00

Tabela 68: Balanço de Massa 06 - Separação com MEA

Corrente	PROPANO	PURGA-H2	REC-H2	REC-OLEO	REC-PROP
De	EA-06	S-01	S-01	DA-01	DA-01
Para	M-04		M-02	M-03	M-04
Fase		Vapor	Vapor	Líquida	Vapor
Temperatura (°C)	10,0	-130,0	-130,0	526,0	165,0
Pressão (bar)	5,0	40,0	40,0	1,0	1,0
Vazão Mássica (kg/h)	46,5	20,8	187,5	1564,4	14,8
Vazão Mássica (kg/h)	PROPANO	PURGA-H2	REC-H2	REC-OLEO	REC-PROP
Tripalmitina	0,00	0,00	0,00	680,78	0,00
Trilinoleína	0,00	0,00	0,00	10,17	0,00
Triestearina	0,00	0,00	0,00	820,14	0,00
Trioleína	0,00	0,00	0,00	14,30	0,00
Hidrogênio	0,03	20,49	184,41	0,00	1,10
Propano	43,53	0,03	0,30	0,00	7,65
C15H32	0,00	0,00	0,00	0,01	0,62
C16H34	0,00	0,00	0,00	0,40	2,01
C17H36	0,00	0,00	0,00	1,20	0,43
C18H38	0,00	0,00	0,00	37,47	0,93
H2O	0,13	0,00	0,00	0,00	0,46
CO2	2,37	0,30	2,74	0,00	1,59
MEA	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00
H3O+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OH-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCO3-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO3-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEAH+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEACOO-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

B.3 Desidratação da Glicerina

Tabela 69: Balanço de Massa 01 - Desidratação da Glicerina

Corrente	AGUA	BIOGLP	BYPASS	C-01	C-02	C-03	C-04	C-05	C-06	C-07	C-08	C-09
De		EA-04	SP-01	GA-01	EA-01	M-02	EA-02	DC-01	DC-02	EA-03	SP-01	DC-03
Para	M-01		M-03	EA-01	M-02	EA-02	DC-01	DC-02	EA-03	SP-01	DC-03	M-03
Fase	Líquida	Vapor	Vapor	Líquida	Líquida			Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperatura (°C)	25,0	20,0	210,0	15,5	110,0	74,4	280,0	280,0	180,0	210,0	210,0	250,0
Pressão (bar)	1,0	5,0	11,0	12,0	1,0	12,0	12,0	12,0	11,0	11,0	11,0	10,5
Vazão Mássica (kg/h)	4000,0	279,3	461,9	5000,0	1091,6	1236,1	1236,1	1236,1	1236,1	1236,1	774,2	774,2
Vazão Mássica (kg/h)	AGUA	BIOGLP	BYPASS	C-01	C-02	C-03	C-04	C-05	C-06	C-07	C-08	C-09
Glicerina	0,00	0,00	0,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Acroleína	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	543,74	2,96	2,96	2,96	2,96
H2O	4000,00	2,63	461,91	4000,00	91,59	91,59	91,59	461,91	461,91	461,91	0,00	52,36
H2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	142,65	142,65	142,65	110,72	110,72	110,72	110,72
Propanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	372,12	372,12	372,12	0,00
Propeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	273,03
Propano	0,00	274,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acetol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	85,88	85,88	85,88	85,88	85,88
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	29,92
CO2	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,48
Álcool Alílico	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	91,26	91,26	91,26	91,26
Propanal	0,00	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	109,33	109,33	109,33	109,33
Metano	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	7,48
Etano	0,00	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,74

Tabela 70: Balanço de Massa 02 - Desidratação da Glicerina

Corrente	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	CO
De	M-03	DC-04	HA-01	GB-01	HA-02	HA-02	DA-01	DA-02	HA-03	VA-01	EA-05	HA-03
Para	DC-04	HA-01	GB-01	HA-02	HA-03	DA-01	DA-02	EA-04	VA-01	EA-05	S-01	
Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Líquida	Líquida	Líquida	Vapor		Vapor	Líquida
Temperatura (°C)	238,9	70,0	60,0	305,4	-150,0	-150,0	73,3	94,6	-220,0	-227,5	50,0	-220,0
Pressão (bar)	10,0	10,0	5,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	20,0	20,0	40,0
Vazão Mássica (kg/h)	1236,1	1236,1	627,6	627,6	130,8	496,8	301,7	279,3	99,5	99,5	99,5	31,3
Vazão Mássica (kg/h)	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	CO
Glicerina	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acroleína	2,96	2,96	2,72	2,72	0,00	2,72	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	514,28	514,28	26,01	26,01	0,00	26,01	2,63	2,63	0,00	0,00	0,00	0,00
H2	110,72	97,64	97,64	97,64	97,56	0,08	0,08	0,00	97,39	97,39	97,39	0,18
Propanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propeno	273,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0,00	286,11	285,42	285,42	0,01	285,40	282,55	274,32	0,00	0,00	0,00	0,01
Acetol	85,88	85,88	10,09	10,09	0,00	10,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	29,92	29,92	29,92	29,92	28,88	1,04	1,04	0,00	2,10	2,10	2,10	26,78
CO2	7,48	7,48	7,47	7,47	0,03	7,44	7,44	0,27	0,00	0,00	0,00	0,03
Álcool Alílico	91,26	91,26	55,04	55,04	0,00	55,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Propanal	109,33	109,33	102,05	102,05	0,00	102,05	1,02	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano	7,48	7,48	7,48	7,48	4,26	3,22	3,22	0,02	0,02	0,02	0,02	4,24
Etano	3,74	3,74	3,74	3,74	0,01	3,73	3,73	1,02	0,00	0,00	0,00	0,01

Tabela 71: Balanço de Massa 03 - Desidratação da Glicerina

Corrente	CO2	GLICEROL	H2	H2O-01	H2O-02	PURGA-H2	REC-H2	RESID-01	RESID-02	SOLUCAO
De	DA-02			EA-01	HA-01	S-01	S-01	HA-01	DA-01	M-01
Para		M-01	M-02				M-02			GA-01
Fase	Vapor		Vapor	Líquida	Líquida	Vapor	Vapor	Líquida	Líquida	Líquida
Temperatura (°C)	22,1	25,0	50,0	110,0	60,0	50,0	50,0	60,0	214,3	14,9
Pressão (bar)	40,0	1,0	20,0	1,0	5,0	20,0	20,0	5,0	40,0	1,0
Vazão Mássica (kg/h)	22,4	1000,0	55,0	3908,4	483,1	10,0	89,6	125,5	195,1	5000,0
Vazão Mássica (kg/h)	CO2	GLICEROL	H2	H2O-01	H2O-02	PURGA-H2	REC-H2	RESID-01	RESID-02	SOLUCAO
Glicerina	0,00	1000,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	1000,00
Acroleína	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	2,71	0,00
H2O	0,00	0,00	0,00	3908,41	483,08	0,00	0,00	5,19	23,38	4000,00
H2	0,08	0,00	55,00	0,00	0,00	9,74	87,65	0,00	0,00	0,00
Propanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	8,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,69	2,85	0,00
Acetol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	75,78	10,09	0,00
CO	1,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	1,89	0,00	0,00	0,00
CO2	7,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Álcool Alílico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	36,22	55,03	0,00
Propanal	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,28	101,03	0,00
Metano	3,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Etano	2,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 73: Balanço de Massa 02 - Gaseificação e Síntese

Corrente	C-07	C-08	C-09	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15
De	DA-01	DA-02	EA-03	EA-02	M-01	GB-02	EA-04	DA-03	DA-04
Para	EA-02	EA-03	M-01	M-01	GB-02	DC-03	DA-03	DA-04	DA-05
Fase	Líquida	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor		Líquida	Líquida
Temperatura (°C)	-164,4	-210,2	30,0	30,0	29,5	273,2	70,0	85,9	81,0
Pressão (bar)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	50,0	50,0	10,0	5,0
Vazão Mássica (kg/h)	818,3	59,6	59,6	818,3	878,0	878,0	805,7	272,9	244,9
Vazão Mássica (kg/h)	C-07	C-08	C-09	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15
BIOMASSA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CINZA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2	0,00	48,60	48,60	0,00	48,60	48,60	1,25	0,00	0,00
CO	806,88	0,00	0,00	806,88	806,88	806,88	3,80	0,00	0,00
CO2	0,24	0,00	0,00	0,24	0,24	0,24	525,17	28,35	0,57
CH4	0,05	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	3,28	0,00	0,00
O2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	11,16	11,04	11,04	11,16	22,20	22,20	22,20	0,00	0,00
H2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,51	14,51	14,51
SO2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C2H6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,46	0,05	0,00
C3H8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,20	7,13	6,99
C4H10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,54	8,54	8,54
C5H12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,54	9,54	9,54
C6H14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,26	10,26	10,26
C7H16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,74	10,74	10,74
C8H18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,02	11,02	11,02
C9H20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,13	11,13	11,13
C10H22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,11	11,11	11,11
C11H24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,99	10,99	10,99
C12H26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,78	10,78	10,78
C13H28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,50	10,50	10,50
C14H30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,17	10,17	10,17
C15H32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,80	9,80	9,80
C16H34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,40	9,40	9,40
C17H36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,98	8,98	8,98
C18H38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,56	8,56	8,56
C19H40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,13	8,13	8,13
C20H42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,70	7,70	7,70
C21H44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,27	7,27	7,27
C22H46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,85	6,85	6,85
C23H48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,45	6,45	6,45
C24H50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,05	6,05	6,05
C25H52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,67	5,67	5,67
C26H54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,31	5,31	5,31
C27H56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,96	4,96	4,96
C28H58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,63	4,63	4,63
C29H60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,31	4,31	4,31
C30H32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,02	4,02	4,02

Tabela 74: Balanço de Massa 03 - Gaseificação e Síntese

Corrente	C-16	CO2-01	CO2-03	CO2-LEVE	COMB-FT	H2O-01
De	DA-05	HA-01	DA-04	DA-03	DC-03	HA-01
Para	EA-05				EA-04	
Fase	Líquida	Líquida	Vapor	Vapor	Vapor	Líquida
Temperatura (°C)	12,0	-160,0	-56,3	-44,0	400,0	-160,0
Pressão (bar)	5,0	10,0	5,0	10,0	50,0	10,0
Vazão Mássica (kg/h)	18,1	317,4	28,0	532,8	878,0	134,9
Vazão Mássica (kg/h)	C-16	CO2-01	CO2-03	CO2-LEVE	COMB-FT	H2O-01
BIOMASSA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CINZA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2	0,00	0,00	0,00	1,25	1,25	0,00
CO	0,00	1,91	0,00	3,80	3,80	0,00
CO2	0,56	313,76	27,79	496,82	525,17	0,00
CH4	0,00	0,00	0,00	3,28	3,28	0,00
O2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	0,00	1,34	0,00	22,20	22,20	0,00
H2O	2,00	0,00	0,00	0,00	86,76	134,93
SO2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00
C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C2H6	0,00	0,00	0,05	5,40	5,46	0,00
C3H8	6,98	0,00	0,14	0,07	7,20	0,00
C4H10	8,12	0,00	0,00	0,00	8,54	0,00
C5H12	0,48	0,00	0,00	0,00	9,54	0,00
C6H14	0,00	0,00	0,00	0,00	10,26	0,00
C7H16	0,00	0,00	0,00	0,00	10,74	0,00
C8H18	0,00	0,00	0,00	0,00	11,02	0,00
C9H20	0,00	0,00	0,00	0,00	11,13	0,00
C10H22	0,00	0,00	0,00	0,00	11,11	0,00
C11H24	0,00	0,00	0,00	0,00	10,99	0,00
C12H26	0,00	0,00	0,00	0,00	10,78	0,00
C13H28	0,00	0,00	0,00	0,00	10,50	0,00
C14H30	0,00	0,00	0,00	0,00	10,17	0,00
C15H32	0,00	0,00	0,00	0,00	9,80	0,00
C16H34	0,00	0,00	0,00	0,00	9,40	0,00
C17H36	0,00	0,00	0,00	0,00	8,98	0,00
C18H38	0,00	0,00	0,00	0,00	8,56	0,00
C19H40	0,00	0,00	0,00	0,00	8,13	0,00
C20H42	0,00	0,00	0,00	0,00	7,70	0,00
C21H44	0,00	0,00	0,00	0,00	7,27	0,00
C22H46	0,00	0,00	0,00	0,00	6,85	0,00
C23H48	0,00	0,00	0,00	0,00	6,45	0,00
C24H50	0,00	0,00	0,00	0,00	6,05	0,00
C25H52	0,00	0,00	0,00	0,00	5,67	0,00
C26H54	0,00	0,00	0,00	0,00	5,31	0,00
C27H56	0,00	0,00	0,00	0,00	4,96	0,00
C28H58	0,00	0,00	0,00	0,00	4,63	0,00
C29H60	0,00	0,00	0,00	0,00	4,31	0,00
C30H32	0,00	0,00	0,00	0,00	4,02	0,00

Tabela 75: Balanço de Massa 04 - Gaseificação e Síntese

Corrente	H2O-02	H2O-03	N2	PESADOS	RESIDUOS	SYNGAS
De	EA-04	EA-05	DA-02	DA-05	SP-01	SP-01
Para						EA-01
Fase	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Vapor	Vapor
Temperatura (°C)	70,0	20,0	-172,3	95,3	400,0	400,0
Pressão (bar)	50,0	5,0	10,0	5,0	1,0	1,0
Vazão Mássica (kg/h)	72,3	2,0	1102,0	226,8	21,9	2432,3
Vazão Mássica (kg/h)	H2O-02	H2O-03	N2	PESADOS	RESIDUOS	SYNGAS
BIOMASSA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CINZA	0,00	0,00	0,00	0,00	21,86	0,00
H2	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	49,09
CO	0,00	0,00	8,15	0,00	0,00	816,94
CO2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	314,00
CH4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
O2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	0,00	0,00	1093,34	0,00	0,00	1116,88
H2O	72,25	1,98	0,00	12,51	0,00	134,93
SO2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38
C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C2H6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C3H8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C4H10	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00
C5H12	0,00	0,00	0,00	9,07	0,00	0,00
C6H14	0,00	0,00	0,00	10,26	0,00	0,00
C7H16	0,00	0,00	0,00	10,74	0,00	0,00
C8H18	0,00	0,00	0,00	11,02	0,00	0,00
C9H20	0,00	0,00	0,00	11,13	0,00	0,00
C10H22	0,00	0,00	0,00	11,11	0,00	0,00
C11H24	0,00	0,00	0,00	10,99	0,00	0,00
C12H26	0,00	0,00	0,00	10,78	0,00	0,00
C13H28	0,00	0,00	0,00	10,50	0,00	0,00
C14H30	0,00	0,00	0,00	10,17	0,00	0,00
C15H32	0,00	0,00	0,00	9,80	0,00	0,00
C16H34	0,00	0,00	0,00	9,40	0,00	0,00
C17H36	0,00	0,00	0,00	8,98	0,00	0,00
C18H38	0,00	0,00	0,00	8,56	0,00	0,00
C19H40	0,00	0,00	0,00	8,13	0,00	0,00
C20H42	0,00	0,00	0,00	7,70	0,00	0,00
C21H44	0,00	0,00	0,00	7,27	0,00	0,00
C22H46	0,00	0,00	0,00	6,85	0,00	0,00
C23H48	0,00	0,00	0,00	6,45	0,00	0,00
C24H50	0,00	0,00	0,00	6,05	0,00	0,00
C25H52	0,00	0,00	0,00	5,67	0,00	0,00
C26H54	0,00	0,00	0,00	5,31	0,00	0,00
C27H56	0,00	0,00	0,00	4,96	0,00	0,00
C28H58	0,00	0,00	0,00	4,63	0,00	0,00
C29H60	0,00	0,00	0,00	4,31	0,00	0,00
C30H32	0,00	0,00	0,00	4,02	0,00	0,00