UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CLÁUDIA JÉSSICA DA SILVA CAVALCANTI

SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: etanol, bioquerosene de aviação e diesel verde

Recife
2022

CLÁUDIA JÉSSICA DA SILVA CAVALCANTI

SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: etanol, bioquerosene de aviação e diesel verde

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.

Recife

2022

Catalogação na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

C377s Cavalcanti, Cláudia Jéssica da Silva.
Simulação e otimização de processos para obtenção de biocombustíveis: etanol, bioquerosene de aviação e diesel verde / Cláudia Jéssica da Silva Cavalcanti. – 2022.
148 f.: il., figs., tabs., abrev. e siglas.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel.
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2022.
Inclui referências, apêndices e anexos.

1. Engenharia química. 2. Biocombustível de aviação. 3. Diesel verde. 4. Energia. 5. Etanol. 6. Hidrogênio. 7. Líquido iônico. I. Pimentel, Maria Fernanda (Orientadora). II. Stragevitch, Luiz (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2022-400

CLAUDIA JÉSSICA DA SILVA CAVALCANTI

SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: etanol, bioquerosene de aviação e diesel verde

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 30/06/2022.

BANCA EXAMINADORA

_____
Profa. Dra. Amanda Duarte Gondim (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

_____
Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Interno)
Universidade de Pernambuco

_____
Dr. José André Cavalcanti da Silva (Examinador Externo)
Petrobras

_____
Prof. Dr. Leandro Danielski (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Dra. Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Uberlândia

Aos meus pais, Cláudio e Neide.

A minha irmã, Ellen.

Com carinho

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio incondicional da minha família;

A profa. Fernanda Pimentel, pela excelente orientação. Por todo apoio, incentivo, compreensão, amizade, aconselhamento, pelas valiosas contribuições acadêmicas e profissionais;

Ao prof. Luiz Stragevitch, pela excelente orientação e valiosas contribuições acadêmicas;

Ao prof. Florival Carvalho, pelas inestimáveis contribuições profissionais;

Ao prof. Mauro Ravagnani, por todo apoio e incentivo a pesquisa;

Ao prof. Caballero por me receber na Universidade de Alicante – Espanha e por toda gentileza em me ensinar novas ferramentas na reta final do doutorado;

Aos professores da UFPE das mais diferentes áreas de conhecimento, especialmente a profa. Felisbela Oliveira (Eng. Civil), profa. Marta Duarte (Eng. Química) e prof. Mario Filho (Geologia);

Ao Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR), pelas contribuições sobre o tema de biorrefinarias integradas;

A todos os integrantes do Laboratório de Combustíveis;

A todos meus amigos da escola de música do IFRN, especialmente aos professores Carol Benigno e José Maximus por toda compreensão durante o período do doutorado;

A todos os amigos da escola de frevo, especialmente Bruno Henrique por todos os anos de amizade;

A todos aqueles que acreditam e me incentivam a correr atrás dos meus sonhos, especialmente: meu querido pai (Cláudio Cavalcanti), aos meus amigos Diego Elihimas, Humberto Aguiar, Rodrigo Duarte e Patrícia Morais.

RESUMO

O setor de energia mundial inicia uma transição para um novo cenário no qual as fontes renováveis conquistam mais espaço junto à matriz energética. O Brasil destaca-se nessa transição graças à implementação da Política Nacional de Biocombustíveis e à produção crescente de biocombustíveis, que constituem uma alternativa ambientalmente mais sustentável que os combustíveis fósseis. Levando em consideração que o país é o segundo maior produtor mundial de biocombustível líquido, este trabalho investigou três novos processos: desidratação de etanol utilizando líquidos iônicos (LI) como solventes, conversão de etanol em biocombustível de aviação e hidrogenação de óleo de soja para produção de diesel verde. Todos os processos foram simulados com o Aspen Plus® com base em dados disponíveis na literatura. A desidratação do etanol foi estudada para os LI cloreto de 1-metilimidazólio ([Mim][Cl]), cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([Emim][Cl]), cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim][Cl]) e cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio ([Hmim][Cl]) por meio da destilação extrativa. As melhores configurações do processo foram definidas através de planejamentos experimentais e da função desejabilidade, a fim de maximizar a pureza do etanol anidro combustível (EAC) e minimizar o consumo energético. O menor consumo energético entre os LI apresentados foi observado para o LI [Mim][Cl] (1665 kJ/kg de EAC) seguido por [Emim][Cl] < [Hmim][Cl] < [Bmim][Cl]. Em todos os casos, a pureza do EAC foi maior que 99,3 % em massa, apresentando alta recuperação do LI, reduzindo assim sua reposição no processo. O segundo processo investigou a produção de biocombustível de aviação a partir de etanol por meio da integração do processo em uma biorrefinaria. Foram propostas melhorias na planta do processo que resultou em uma economia energética de 22 e 41 %, na safra e entressafra respectivamente, e ainda foram mantidas as especificações de qualidade dos combustíveis produzidos. Além disso, foi proposto um processo de eletrólise microbiana (EM) para produção de hidrogênio a partir de resíduos da biorrefinaria (vinhaça). A simulação da EM resultou em um excedente de 15 % de hidrogênio, que pode ser reaproveitado e integrado nos ciclos de calor e energia do próprio processo. O último processo investigado foi a hidrogenação do óleo de soja brasileiro para produzir diesel verde. As reações de descarboxilação, descarbonilação e hidrodesoxigenação foram realizadas em um reator estequiométrico na presença do catalisador NiMo/Al2O3. Também foram consideradas reações de craqueamento, e o

fracionamento produziu diesel verde e também frações de gasolina de aviação e gases leves. Por meio de análises de sensibilidade, foram obtidos os melhores resultados para a coluna de destilação com 22 estágios, alimentação no estágio 12 e razão de refluxo igual a 0,8. A razão hidrogênio/óleo foi de 0,031. A energia utilizada no processo foi de 1181 kW/h e mais de 80 % do óleo de soja foram convertidos, sendo aproximadamente 65 % em diesel verde. Além disso, foi feita uma previsão das propriedades físico-químicas simuladas e comparadas com a legislação vigente para diesel verde obtendo valores dentro das especificações. Desta maneira, esta Tese apresentou a viabilidade de novas tecnologias para fortalecer a produção e o uso de biocombustíveis.

Palavras-chave: biocombustível de aviação; diesel verde; energia; etanol; hidrogênio; líquido iônico.

ABSTRACT

The world energy sector has entered a new scenario where renewable sources gain more space in the energy matrix. Brazil stands out in this transition due to the implementation of the National Biofuels Policy and the growing production of biofuels, an environmentally more sustainable alternative to fossil fuels. Taking into account that the country is the second largest producer of liquid biofuel in the world, this work investigated three new processes: dehydration of ethanol using ionic liquids (IL) as solvents, conversion of ethanol into aviation biofuel and hydrogenation of soybean oil for production of green diesel. All processes were simulated with Aspen Plus® based on data available in the literature. Ethanol dehydration was studied for IL 1-methylimidazolium chloride ([Mim][Cl]), 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([Emim][Cl]), 1-butyl-3-methylimidazolium ([Bmim][Cl]) and 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride ([Hmim][Cl]) by extractive distillation. The best process settings were defined through experimental designs and the desirability function, in order to maximize the purity of anhydrous ethanol fuel (AEF) and minimize energy consumption. The lowest energy consumption among the presented LIs was observed for LI [Mim][Cl] (1665 kJ/kg of AEF) followed by [Emim][Cl] < [Hmim][Cl] < [Bmim][Cl]. In all cases, the AEF purity was greater than 99.3 % by mass, showing a high recovery of LI, thus reducing its replacement in the process. The second process investigated the production of aviation biofuel from ethanol through the integration of the process in a biorefinery. Improvements were proposed in the production process, resulting in energy savings of 22 and 41 %, in the sugarcane harvest season and off-season respectively, maintaining the quality specifications of the fuels produced. In addition, a microbial electrolysis (ME) process was proposed to produce hydrogen from biorefinery residues (vinasse). The ME simulation resulted in a 15 % surplus of hydrogen, which can be reused and integrated into the heat and energy cycles of the process itself. The final process investigated was the hydrogenation of Brazilian soybean oil to produce green diesel. The decarboxylation, decarbonylation and hydrodeoxygenation reactions were carried out in a stoichiometric reactor in the presence of an NiMo/Al2O3 catalyst. Cracking reactions were also considered, and the fractionation produced green diesel and also fractions of aviation gasoline and light gases. Through sensitivity analysis, the best results were obtained for the distillation column with 22 stages, feed in stage 12 and reflux ratio equal to 0.8. The hydrogen/oil

ratio was 0.031. The energy used in the process was 1181 kW/h. More than 80 % of the soybean oil was converted, with about 65 % into green diesel. In addition, a prediction of the simulated physical-chemical properties was made and compared with the current legislation for green diesel, obtaining values within the specifications. This thesis presents the feasibility of new technologies to strengthen the production and use of biofuels.

Keywords: aviation biofuel; green diesel; energy; ethanol; hydrogen; ionic liquid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa.. 31
Figura 2 – Fluxograma do processo de destilação extrativa..... 40
Figura 3 – Análises de sensibilidade para o LI [Emim][Cl] - (a) estágio de alimentação do EHC, (b) estágio de alimentação do LI, (c) estágio de alimentação da coluna P, (d) razão de refluxo da coluna C, (e) razão de refluxo da coluna P..... 45
Figura 4 – Gráficos de probabilidade normal do planejamento fatorial 2^6 para a LI [Bmim][Cl]; as respostas são: (a) pureza do etanol anidro em % massa, (b) recuperação do solvente em %, (c) pureza do solvente em % massa e (d) consumo de energia em kJ/kg de etanol anidro produzido..... 47
Figura 5 – Resultados da função de desejabilidade para o processo de destilação extrativa utilizando o LI [Mim][Cl]..... 49
Figura 6 – Desejabilidade global para cada processo simulado..... 50
Figura 7 – Fluxograma simplificado da produção de etanol, açúcar e eletricidade..... 58
Figura 8 – Processo ATJ..... 61
Figura 9 – Distribuição de carbono do combustível de aviação..... 67
Figura 10 – Célula de eletrólise microbiana..... 70
Figura 11 – Fluxograma do processo de eletrólise microbiana..... 75
Figura 12 – Procedimentos para calcular a vazão teórica e eletricidade necessária para produção de hidrogênio a partir de vinhaça..... 76
Figura 13 – Proposta de modificação no processo de desidratação de etanol na biorrefinaria..... 84
Figura 14 – Diferença entre diesel verde e biodiesel..... 93
Figura 15 – Fluxograma geral do processo HEFA..... 94
Figura 16 – Reações dos triglicerídeos no hidrotratamento de óleos vegetais 95
Figura 17 – Fluxograma do hidrotratamento de óleo de soja no simulador Aspen Plus v10..... 106

Figura 18 – Distribuição de carbono dos produtos de destilação obtidos na simulação do hidrotratamento de óleo de soja para produção de diesel verde..... 111
Figura 19 – Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna..... 113
Figura 20 – Análise de sensibilidade do estágio de alimentação da coluna..... 114
Figura 21 – Análise de sensibilidade da razão de refluxo..... 114
Figura 22 – Comparação entre curvas de destilação ASTM D86 para diesel verde (simulado e experimental) e diesel fóssil..... 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de processo utilizados nas simulações para cada LI..... 41
Tabela 2 – Propriedades dos LIs usadas na criação dos pseudocomponentes..... 42
Tabela 3 – Fatores e níveis dos planejamentos..... 46
Tabela 4 – Fatores e níveis dos planejamentos após análise dos gráficos normais..... 48
Tabela 5 – Comparação dos resultados da simulação da desidratação do etanol utilizando LI como solventes para condições iniciais do processo (I) e otimizadas (O)..... 51
Tabela 6 – Comparação dos resultados de consumo de energia, pureza do EAC e alimentação de EHC para desidratação de etanol..... 52
Tabela 7 – Características industriais do processo de desidratação de etanol a etileno..... 62
Tabela 8 – Principais parâmetros da simulação de uma biorrefinaria autônoma 1G..... 72
Tabela 9 – Parâmetros do reator adiabático na desidratação do etanol..... 73
Tabela 10 – Seletividades para produtos de desidratação de etanol..... 73
Tabela 11 – Principais parâmetros para oligomerização de etileno..... 74
Tabela 12 – Principais parâmetros para hidrogenação de oligômeros..... 74
Tabela 13 – Reações químicas envolvidas no processo de EM..... 76
Tabela 14 – Comparação de parâmetros da desidratação de etanol a etileno..... 79
Tabela 15 – Comparação de parâmetros da oligomerização de etileno..... 82
Tabela 16 – Comparação entre as correntes de alimentação do reator de desidratação do processo ATJ..... 84
Tabela 17 – Vazão mássica dos componentes orgânicos solúveis da vinhaça que entra e sai da eletrólise microbiana..... 85
Tabela 18 – Consumo energético global do processo..... 86
Tabela 19 – Produtos do processo ATJ após modificações no processo..... 87

Tabela 20 – Plantas comerciais para produção de diesel renovável no mundo..... 98
Tabela 21 – Composição dos ácidos graxos da soja brasileira..... 104
Tabela 22 – Reações envolvidas no processo de hidrotratamento..... 105
Tabela 23 – Condições operacionais dos principais equipamentos simulados..... 108
Tabela 24 – Resumo dos principais resultados em termos de vazão mássica..... 112
Tabela 25 – Comparação de propriedades físico-químicas entre frações simuladas de diesel verde, diesel verde e diesel fóssil..... 115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1G	Primeira geração
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATJ	*Alcohol-to-Jet*
CCD	Central composite design
CH	*Catalytic hydrothermolysis*
CTBE	Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioetanol
EAC	Etanol anidro combustível
EG	Etilenoglicol
EHC	Etanol hidratado combustível
EM	Eletrólise Microbiana
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EUA	Estados Unidos
FT	Fischer-Tropsch
GTJ	*Gas-to-Jet*
HEFA	*Hydrogenated esters and fatty acids*
ICV	Inventário do ciclo de vida
INEE	Instituto Nacional de Eficiência Energética
MSR	Metodologia de superfícies de resposta
NRTL	Non-Random Two-Liquid Model
NRTL-E	Electrolyte Non-Random Two-Liquid Model
NREL	*National Renewable Energy Laboratory*
OGM	Organismos geneticamente modificados
OTJ	*Oil-to-Jet*
PD&I	Pesquisa, desenvolvimento e inovação
QAV	Querosene de aviação
RFA	*Renewable Fuels Association*
SIP	Synthesized Isoparaffins
SKA	Synthesized Paraffinic Kerosene plus Aromatics

SPK	*Synthesized Paraffinic Kerosene*
STJ	*Sugar-to-Jet*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL..... 20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: SIMULAÇÃO DE PROCESSO..... 23
3 DESIDRATAÇÃO DO ETANOL UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLVENTES..... 25
3.1 INTRODUÇÃO..... 25
3.2 OBJETIVOS..... 28
3.2.1 Objetivo geral..... 28
3.2.2 Objetivos específicos..... 28
3.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... 29
3.3.1 Produção de etanol anidro..... 29
3.3.2 Destilação extrativa..... 30
3.3.3 Líquidos iônicos..... 33
3.3.4 Planejamento e otimização..... 35
3.3.5 Planejamento fatorial..... 36
3.3.6 Metodologia de superfície de resposta..... 36
3.3.7 Função desejabilidade..... 38
3.4 METODOLOGIA..... 40
3.4.1 Simulação de processo..... 40
3.4.2 Modelo termodinâmico e definição do líquido iônico..... 41
3.4.3 Análise de sensibilidade..... 42
3.4.4 Planejamento e otimização..... 43
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 43
3.5.1 Resultados da simulação – análise de sensibilidade..... 44
3.5.2 Triagem do planejamento experimental..... 45
3.5.3 Função desejabilidade..... 48
3.5.4 Comparação com a literatura..... 51
3.6 CONCLUSÕES..... 53
4 PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO A PARTIR DE ETANOL..... 54
4.1 INTRODUÇÃO..... 54
4.2 OBJETIVOS..... 55
4.2.1 Objetivo Geral..... 56

4.2.2 Objetivos Específicos..... 56
4.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... 56
4.3.1 Conceito de biorrefinaria..... 56
4.3.2 Biorrefinaria de cana-de-açúcar..... 57
4.3.3 Biorrefinarias de primeira geração..... 57
4.3.4 Conversão de etanol a combustível de aviação..... 59
4.3.5 Tecnologias para produção do biocombustível de aviação..... 59
4.3.6 *Alcohol-to-jet* (ATJ) 61
4.3.6.1 Desidratação do etanol a etileno..... 61
4.3.6.2 Oligomerização..... 63
4.3.6.3 Hidrogenação..... 65
4.3.6.4 Fracionamento..... 66
4.3.7 Integração do processo ATJ a uma biorrefinaria..... 67
4.3.8 Produção de hidrogênio por eletrólise microbiana..... 69
4.4 METODOLOGIA..... 71
4.4.1 Simulação da biorrefinaria..... 71
4.4.2 Simulação do processo ATJ..... 73
4.4.3 Simulação da eletrólise microbiana..... 75
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 77
4.5.1 Atualização de parâmetros da simulação ATJ..... 77
4.5.2 Proposta de modificação da planta a biorrefinaria..... 83
4.5.3 Integração da eletrolise microbiana ao processo ATJ..... 85
4.6 CONCLUSÕES..... 88
5 HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE DIESEL VERDE..... 89
5.1 INTRODUÇÃO..... 89
5.2 OBJETIVOS..... 92
5.2.1 Objetivo geral..... 92
5.2.2 Objetivos específicos..... 92
5.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... 93
5.3.1 Processo HEFA..... 94
5.3.2 Simulações do hidrotratamento de óleos vegetais..... 98
5.3.3 Propriedades físico-químicas do diesel verde..... 100

5.4 METODOLOGIA..... 102
5.4.1 Simulação e modelo termodinâmico…….. 103
5.4.2 Composição do óleo de soja brasileiro..... 103
5.4.3 Reações inseridas na simulação..... 104
5.4.4 Simulação de processo..... 105
5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 108
5.5.1 Resultados da simulação..... 108
5.5.2 Análise de sensibilidade..... 112
5.5.3 Estimativa das propriedades físico-químicas do diesel verde simulado..... 115
5.6 CONCLUSÕES..... 118
6 CONCLUSÃO GERAL..... 119
7 PERSPECTIVAS FUTURAS..... 120
REFERÊNCIAS 121
APÊNDICE A – PLANILHA EXCEL PARA CALCULAR A VAZÃO TEÓRICA E ELETRICIDADE NECESSÁRIA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE VINHAÇA..... 140
APÊNDICE B – SIMULAÇÃO ATJ MODIFICADA: FLUXOGRAMA GERAL..... 141
APÊNDICE C – SIMULAÇÃO ATJ MODIFICADA: HIERARQUIA DA DESIDRATAÇÃO..... 142
APÊNDICE D – SIMULAÇÃO ATJ MODIFICADA: HIERARQUIA DA ELETRÓLISE MICROBIANA..... 143
ANEXO A – FLUXOGRAMA GERAL DE UMA BIORREFINARIA INTEGRADA AO PROCESSO ATJ (KLEIN *ET AL*., 2018) 144
ANEXO B – SIMULAÇÃO ATJ POR KLEIN ET AL. (2018): FLUXOGRAMA GERAL..... 145
ANEXO C – SIMULAÇÃO ATJ POR KLEIN ET AL. (2018): HIERARQUIA DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO..... 146
ANEXO D – SIMULAÇÃO ATJ POR KLEIN ET AL. (2018): HIERARQUIA DO PROCESSO DE ELETRÓLISE DA ÁGUA..... 147

ANEXO E – SIMULAÇÃO ATJ POR KLEIN ET AL. (2018): HIERARQUIA DO PROCESSO DE FRACIONAMENTO..... 148

1 INTRODUÇÃO GERAL

Um dos desafios energéticos deste século é dissociar o crescimento econômico do consumo de combustíveis fósseis. O esgotamento de fontes não renováveis e o alto custo para extração de petróleo em camadas cada vez mais profundas têm causado problemas econômicos e políticos em comunidades de todo o mundo, resultando na insegurança no fornecimento de energia para as gerações futuras. Diante da alteração no cenário energético global, as principais potências mundiais iniciam uma transição para um novo cenário no qual as fontes renováveis conquistam mais espaço junto à matriz energética, reduzindo a dependência em relação ao petróleo e seus derivados (LIMA, 2012; AZEVEDO E LIMA, 2016).

A matriz energética brasileira vem adquirindo nova composição, tornando-se cada vez menos dependente de fontes energéticas não renováveis, enquanto as fontes alternativas de energia renovável aumentam sua presença. A participação de renováveis na matriz energética em 2021 foi de 48,4 %, em que a maior fração corresponde à biomassa de cana com 19,1 % (EPE, 2022), tendo o etanol como principal produto energético.

Atualmente o Brasil é um dos países que mais utilizam o etanol e ainda o segundo maior produtor mundial. São duas as formas de utilização do biocombustível: na forma de etanol anidro combustível (EAC), como componente de mistura na formação da gasolina tipo C; ou como etanol hidratado combustível (EHC), comercializado em todo o país como um combustível acabado (ANP, 2019).

O pleno aproveitamento energético da cana-de-açúcar, para além do etanol e do açúcar obtidos de forma convencional, está ligado ao atual conceito de biorrefinaria. A biorrefinaria é composta por facilidades e instalações produtivas que geram e utilizam matéria-prima de origem vegetal e renovável, operando de forma totalmente integrada, e que através de processos físico-químicos, enzimáticos ou biológicos, transformam estas matérias em subprodutos que atendam às necessidades do consumo moderno, de forma sustentável e com o mínimo de impacto ambiental (BONOMI *et al.*, 2016).

Além do etanol, outro biocombustível tem grande destaque na matriz energética brasileira, o biodiesel, que são ésteres metílicos de ácidos graxos produzidos por transesterificação de óleos vegetais e/ou gordura animal. A principal matéria-prima brasileira para produção do biodiesel é o óleo de soja, sendo o Brasil o segundo maior

país produtor de soja depois dos Estados Unidos, com uma produção de 135,409 milhões de toneladas na safra 2020-2021 (EMBRAPA, 2022).

Os primeiros testes da mistura do biodiesel ao diesel fóssil iniciaram em 2004, que depois passou a ter comercialização facultativa com um percentual de 2 % nos anos de 2005 e 2007. Logo em seguida, em 2008, a mistura passa a ser obrigatória de 2 % em todo território nacional. Com a evolução do mercado brasileiro, esse percentual foi progressivamente ampliado até o atual percentual de 12 % (ANP, 2022).

O biodiesel é tecnicamente viável quando misturado em certas porcentagens por volume com diesel fóssil, mas não pode ser utilizado na sua forma pura para substituí-lo em decorrência de diversos problemas técnicos no motor e, além disso, apresenta baixo desempenho de propriedades a frio e baixa estabilidade ao oxigênio (SONTHALIA E KUMAR, 2019; AMIN, 2019). Sendo assim, novas tecnologias estão sendo investigadas para a produção de um diesel alternativo, como o hidrotratamento de óleos vegetais que produz combustíveis com alto índice de cetano a partir de matérias-primas de baixa qualidade, gerando produtos de alto valor agregado e produção relativamente mais barata quando comparada ao biodiesel (ZHANG et al., 2018; CREMONEZ, TELEKEN E MEIER, 2021).

Diante da importância do etanol e do biodiesel na matriz energética brasileira e do incentivo da política nacional para produção de biocombustíveis, a realização de pesquisas para aumentar a eficiência da produção e a diversificação dos biocombustíveis é importante para torná-los mais competitivos frente aos combustíveis fósseis.

Atualmente está sendo vivida a primeira onda de biocombustíveis, liderados pelo etanol e biodiesel. Também está se iniciando a segunda onda, que são os biocombustíveis avançados – que podem ser entendidos como combustíveis produzidos a partir de recursos renováveis, que sejam quimicamente similares ao combustível fóssil que venham a substituir. Dentre os novos biocombustíveis, merecem destaque o diesel verde e o bioquerosene de aviação, regulamentados pelas resoluções ANP nº 842, de 14 de maio de 2021 e nº 778, de 5 de abril de 2019, respectivamente.

O Brasil, por possuir diversas biomassas e ser um grande produtor mundial de etanol e soja, além da grande experiência com biocombustíveis, tem um papel importante na transição energética na matriz de transportes e na produção desses novos bicombustíveis avançados inseridos na sua matriz energética. Diante desse

cenário de oportunidades, esta Tese investiga o processo para produção do bioquerosene de aviação a partir do etanol, a produção de diesel verde a partir do 1hidrotratamento do óleo de soja e ainda apresenta uma melhoria no processo de produção do etanol anidro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: simulação de processo

A principal ferramenta utilizada nesta tese é a modelagem e simulação de processos, que é um recurso muito utilizado na Engenharia Química e oferece a viabilidade de previsão do comportamento de um processo de estrutura conhecida, sem afetar o sistema produtivo. Um simulador de processo tem o objetivo de representar um processo químico ou físico por meio de um modelo matemático que reúne informações sobre o cálculo de balanço de massa e energia, fenômenos de transporte, cinética química e equilíbrio de fases. Esse modelo inclui equações algébricas lineares, não-lineares e diferenciais, que associam variáveis de processo, como temperatura, pressão, vazões e composições, com áreas de superfície, configuração geométrica e pontos de válvulas. Ele é utilizado para analisar o processo e representar equipamentos ou operações unitárias, propriedades físico-químicas, conexões entre os equipamentos, operações e suas especificações (CHAVES *et al.*, 2016).

Os principais simuladores de processos disponíveis no mercado são: ASPEN PLUS®, ASPEN HYSYS®, CHEMCAD®, COCO Simulator, EMSO, Petro-SIM, PRO II®, UniSim Design Suite, entre outros. Esses simuladores permitem: prever o comportamento de um processo; analisar diferentes casos de forma simultânea, alterando os valores de variáveis operacionais; otimizar as condições de operação de plantas novas ou existentes; acompanhar uma planta química durante toda a sua vida útil, a fim de prever extensões ou melhorias no processo; realizar cálculos de equilíbrio e balanço de massa e energia; gerar propriedades termodinâmicas; dimensionar colunas de destilação: número de pratos, cálculo de diâmetro, análise hidráulica; gerar fluxogramas de processo (CHAVES *et al.*, 2016).

Um simulador bastante utilizado, tanto na universidade como na indústria, é o Aspen Plus, por apresentar um robusto banco de dados termodinâmicos e interface amigável ao usuário.

A *Aspen Tech* foi fundada em 1981, pelo Professor Larry Evans, como resultado de um projeto do *Massachussetts Institute of Technology* (MIT) em parceria com o Departamento de Energia dos Estados Unidos (US DoE). O governo americano buscava formas de dominar o entendimento sobre os processos químicos para poder contornar os problemas associados às crises do petróleo (RUBIÃO, 2018).

O simulador Aspen Plus, produto mais famoso da *Aspen Tech*, é utilizado para simulação e modelagem de processos químicos. Tais simulações são realizadas

através da especificação dos fluxos de matéria, trabalho e calor, e das operações unitárias envolvidas no processo. O *software* oferece blocos que simulam diversas operações unitárias dispostas em um fluxograma, entre eles constam: reatores, trocadores de calor, colunas de destilação, separadores, bombas, entre outros. Com sua grande base de dados de propriedades físicas de componentes puros, o processo é criado e os complexos algoritmos de convergência resolvem equações de balanço de massa e energia do processo simulado (MAGNUSSON, 2006).

Por meio desta ferramenta é possível fazer estimativa e regressão de propriedades físico-químicas, ajuste de modelos de simulação, dimensionamento de equipamentos, análise de custos, otimização de processos, geração de gráficos e tabelas e análises de sensibilidade.

Sendo assim, o simulador Aspen Plus foi utilizado para simular as plantas de desidratação de etanol por meio de destilação extrativa utilizando líquidos iônicos como solvente (capítulo 1), produção do bioquerosene de aviação a partir do etanol (capítulo 2) e a produção de diesel verde a partir do hidrotratamento do óleo de soja (capítulo 3).

3 DESIDRATAÇÃO DO ETANOL UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLVENTES

Os líquidos iônicos, que é uma nova classe de solventes utilizada principalmente em substituição aos solventes orgânicos convencionais (voláteis e tóxicos), como alternativa para minimizar a poluição ambiental, foi investigado no processo de desidratação de etanol. Este processo foi simulado com o *software* Aspen Plus e otimizado por meio de técnicas estatísticas multivariadas. A utilização da função desejabilidade, a fim de otimizar simultaneamente várias respostas, em conjunto com a simulação de processos, foi relatada pela primeira vez em trabalho publicado (CAVALCANTI *et al.*, 2021) com os resultados apresentados nesta seção.

3.1 INTRODUÇÃO

A crescente contribuição dos biocombustíveis líquidos para a matriz energética mundial é consequência da preocupação com as questões ambientais e a adoção de políticas públicas para redução do uso de combustíveis fósseis. Um importante biocombustível líquido é o etanol, que pode ser usado diretamente ou como misturas etanol/gasolina em motores de combustão interna com ignição por centelha. O primeiro é o etanol hidratado combustível (EHC), contendo um teor de água cerca de 5 % (v/v), enquanto o último é o etanol anidro combustível (EAC) cerca de 0,5 % (v/v) (ANP, 2019; BELINCANTA; ALCHORNE; SILVA, 2016).

O Brasil e os Estados Unidos respondem por 85 % da produção global de etanol combustível (RFA, 2016). Estes dois maiores produtores de etanol combustível do mundo ainda têm a destilação como o processo dominante de recuperação de etanol (BESSA; BATISTA; MEIRELLES, 2012; PONCE *et al.*,2015; PALACIOS-BERECHE *et al.*, 2015). Particularmente na região nordeste do Brasil, o processo de desidratação do etanol por destilação azeotrópica continua sendo o mais utilizado, pois a maioria das plantas industriais são muito antiga. No entanto, a adoção da tecnologia de peneira molecular é crescente, principalmente para novas unidades industriais.

Nas unidades onde o EAC é produzido por destilação azeotrópica e extrativa, os solventes ciclohexano (CHIANESE; ZINNAMOSCA, 1990) e etilenoglicol (EG) (MEIRELLES; WEISS; HERFURTH, 1992; PINTO; WOLF-MACIEL; LINTOMEN, 2000; FU, 2004) são amplamente utilizados. Como o uso do ciclohexano apresenta riscos ambientais e de exposição, novas tecnologias para desidratar o etanol são preferidas, entre as quais o uso de peneiras moleculares, membranas e destilação

extrativa utilizando solventes menos tóxicos e mais eficientes como EG e líquidos iônicos (LIs) (RAVAGNANI *et al.*, 2009).

Os LIs têm a vantagem de ter uma boa capacidade de separação, fácil manuseio e baixa contaminação em produtos destilados (BRANCO, 2015; SEILER *et al.*, 2004). Exemplos dos LIs usados para desidratação de etanol são: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio e tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio (JORK *et al.*, 2004), cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (CALVAR *et al.*, 2006), 1-etil-3- etilimidazóliodietil fosfato (JIANG *et al.*, 2007) e cloreto de 1-hexil-3-metilimidazol (ZHANG *et al.*, 2009).

Um estudo de modelagem e simulação em destilação usando LIs mostrou vantagens em relação à pureza e recuperação do destilado (FIGUEROA *et al.*, 2012). LIs à base de imidazólio foram comparados e o processo otimizado usando um procedimento univariado de análise de sensibilidade (ZHU *et al.*, 2016). Etanol de alta pureza (> 99,9 mol%) foi alcançado com um menor consumo de energia em comparação a solventes convencionais.

A otimização por meio da análise de sensibilidade é um procedimento univariado. Geralmente, essa abordagem não é adequada para a avaliação de fenômenos que dependem em muitas variáveis, pois não pode estimar a interdependência entre as variáveis. Ao desprezar a interação entre as variáveis, o ótimo resultante não necessariamente corresponde ao ótimo global.

A otimização de um processo pode ser realizada, em geral, por meio de abordagens determinísticas ou estocásticas. Na primeira classe de métodos, todos os passos podem ser previstos se os pontos de partida forem conhecidos. Em outras palavras, um método determinístico sempre leva à mesma resposta se partir do mesmo ponto inicial. Em contraste, os métodos estocásticos têm um caráter aleatório. Várias escolhas são feitas com base em números aleatórios, sorteados em tempo de execução. Ambas as abordagens são amplamente utilizadas em problemas de otimização em engenharia química quando o objetivo é maximizar ou minimizar uma determinada resposta, enquanto mantém outras sujeitas a certas restrições (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001; DEB, 2012).

É importante observar que a otimização global só pode ser garantida com métodos determinísticos. Isso não é garantido de antemão com técnicas estocásticas devido ao seu caráter probabilístico. Ambas as abordagens são usadas ao otimizar muitos fatores e respostas simultaneamente. A aplicação dessas abordagens de

otimização para processos de separação tem sido relatada por vários autores (MARTIN; GROSSMANN, 2011; BRUNET; GUILLÉN-GOSÁLBEZ; JIMÉNEZ, 2013; KANCHANALAI *et al.*, 2013; FRANKE, 2016; YANG; WARD, 2018; YANG *et al.*, 2019; CUI, *et al.* 2020).

Outra estratégia de otimização é a utilização de uma metodologia de otimização estatística multivariada, que consiste em estratégias de planejamento experimental para explorar eficientemente o espaço das variáveis do processo; e modelagem estatística empírica para desenvolver uma relação aproximada entre a resposta (variáveis dependentes) e as variáveis do processo (variáveis independentes) de forma a encontrar condições otimizadas (MYERS; MONTGOMERY, 1995). Usando essa abordagem, a interpretação dos coeficientes dos modelos (ou efeitos principais e de interação) contribui para melhorar a compreensão do processo.

O uso de técnicas de otimização estatística multivariada juntamente com a simulação de processos ainda não ganhou amplo uso. A simulação do processo de desidratação do etanol e o uso da metodologia de superfície de resposta para avaliar a interação das variáveis e seus efeitos no processo podem ser encontrados na literatura (UYAZÁN *et al.*, 2006; GIL *et al.*, 2008; GIL; GOMEZ; RODRIGUEZ, 2012; EBRAHIMIAQDA; OGDEN, 2017). Seu objetivo era maximizar a concentração de etanol destilado e minimizar o consumo de energia. Para tanto, diferentes superfícies foram avaliadas separadamente a fim de identificar uma condição que satisfizesse simultaneamente as respostas estudadas. Essa estratégia pode ser satisfatória quando diferentes respostas apresentam comportamento semelhante ao alterar os níveis dos fatores. Quando as respostas têm um certo grau de divergência, no entanto, é difícil encontrar uma combinação dos níveis dos fatores que satisfaça simultaneamente todas as respostas sob investigação. Uma mudança no nível de um fator pode melhorar uma resposta específica, enquanto pode ter um efeito prejudicial nas outras respostas (BEZERRA *et al.*, 2018). Uma abordagem melhor para lidar com múltiplas respostas é usar funções matemáticas para combinar diferentes respostas em uma, como a função de desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980). A função de desejabilidade de Derringer provou ser eficiente na otimização de processos (BURATTI *et al.*, 2017; MESA *et al.*, 2017). No entanto, a utilidade da função de desejabilidade em conjunto com a simulação de processos foi relatada pela primeira vez em trabalho publicado com os resultados apresentados neste capítulo da tese (CAVALCANTI *et al.*, 2021).

O processo de desidratação do etanol por destilação extrativa foi simulado e otimizado por meio de técnicas estatísticas multivariadas, que consistiram em avaliar simultaneamente a relação entre diversas variáveis do processo por meio de planejamento experimental e modelagem estatística empírica.

3.2 OBJETIVOS

Os objetivos do estudo do processo desidratação do etanol utilizando líquidos iônicos como solventes, estão listados nas seções seguintes.

3.2.1 Objetivo geral

Simular o processo de desidratação do etanol e avaliar seu desempenho por meio de modificações simples em uma planta industrial existente. Otimizar simultaneamente o consumo energético de processo e a pureza do etanol anidro combustível produzido.

3.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Simular o processo de desidratação do etanol utilizando como solvente os líquidos iônicos: cloreto de 1-metilimidazólio ([Mim][Cl]), cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([Emim][Cl]), cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim][Cl]) e cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio ([Hmim][Cl]);
- ✓ Pesquisar e introduzir parâmetros de interação binária NRTL no banco de dados do simulador para a mistura etanol/ água/ líquido iônico.
- ✓ Realizar análises de sensibilidade das variáveis: razão de refluxo das colunas de desidratação e recuperação, razão da vazão de solvente em relação à vazão de alimentação do etanol hidratado, estágio de alimentação do etanol hidratado, estágio de alimentação do solvente e o estágio de alimentação da coluna de recuperação.
- ✓ Avaliar as respostas de consumo energético nas colunas de destilação (kJ/kg de etanol anidro produzido), percentual de solvente recuperado (%), pureza do solvente recuperado (%, em massa) e pureza do etanol anidro produzido (%, em massa).

- ✓ Aplicar ferramentas de planejamento e otimização de experimentos;
- ✓ Otimizar simultaneamente todas as respostas estudadas por meio da função desejabilidade;
- ✓ Comparar os processos otimizados com dados disponíveis na literatura.

3.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O etanol é um combustível importante para a matriz energética brasileira. Ele é utilizado diretamente como combustível (etanol hidratado) ou como misturas etanol (anidro)/gasolina em motores de combustão interna com ignição por centelha. Esta seção abordará sobre a principal técnica utilizada atualmente para produção de etanol anidro e possibilidades de melhoria de processo utilizando novos solventes e a aplicação de técnicas para otimização do processo.

3.3.1 Produção de etanol anidro

Técnicas como destilação são utilizadas para desidratar o etanol hidratado combustível (EHC) para produzir o etanol anidro combustível (EAC), que é misturado à gasolina, sem prejuízo para os motores, em proporções variáveis, de acordo com a vigência legal. O EHC é produzido por destilação convencional, que viabiliza a concentração da mistura etanol-água até próximo à região de azeótropo, correspondendo à concentração de 92,5 a 94,6 % em massa. No entanto, o processo de destilação convencional não alcança concentrações maiores ao ponto azeotrópico, e por isso é preciso de um processo adicional de destilação para conseguir o EAC, que deve possuir teor alcoólico mínimo de 99,3 % em massa, de acordo com a resolução n° 19 de 20/04/2015 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (BRASIL, 2015).

Cerca de 50 a 80 % da energia utilizada em todo processo de produção do etanol são consumidos pelos processos de desidratação e destilação (LEE; PAHL, 1985). Consequentemente há uma grande preocupação da indústria em desenvolver novos processos, levando em consideração aspectos econômicos e ambientais, a fim de tornar o etanol brasileiro competitivo e sustentável.

Dentre as principais técnicas de desidratação existentes, tem-se: destilação azeotrópica, destilação extrativa e adsorção em peneira molecular. De acordo com a

Renewable Fuels Association - RFA (2016), o Brasil e os Estados Unidos representam 85 % da produção global de etanol. Eles são os dois maiores produtores de etanol no mundo e a destilação ainda é o processo dominante de recuperação de etanol, como já mencionado.

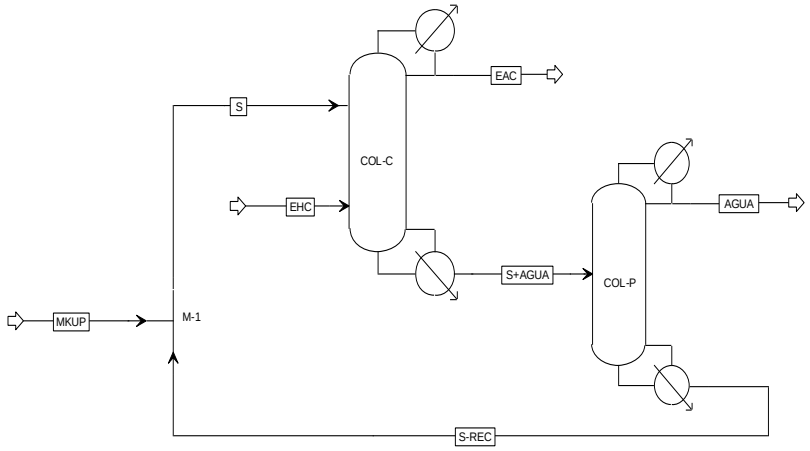
Solventes como ciclohexano e etilenoglicol (EG) são utilizados para produzir EAC por meio da destilação azeotrópica e extrativa. Mesmo que os órgãos ambientais ainda permitam o uso do ciclohexano, seu uso pode ocasionar sérios prejuízos ao meio ambiente e a saúde humana. Posto isso, são priorizadas novas formas de desidratação do etanol, dentre elas a adsorção por peneiras moleculares, que vem aumentando significativamente em novas unidades industriais.

Particularmente na região nordeste do Brasil, o processo de desidratação do etanol por destilação azeotrópica ainda é o mais utilizado, pois a maioria das plantas industriais é muito antiga. Com o intuito de aproveitar a estrutura industrial pré-existente, uma alternativa para reduzir o impacto do solvente orgânico tóxico utilizado nas destilações tradicionais, é substituição por solventes menos tóxicos e mais eficientes, como EG e líquidos iônicos, por meio da destilação extrativa.

3.3.2 Destilação extrativa

A destilação extrativa é utilizada quando o processo de destilação convencional não alcança a separação desejada. Nesse processo é adicionado um terceiro componente (solvente) à mistura azeotrópica a fim de modificar o equilíbrio líquido-vapor dos componentes originais (HOLLAND, 1997; DIAS, 2008). O solvente apresenta maior ponto de ebulição do que os componentes a serem separados, o que torna inviável a formação de novos azeótropos no sistema. Diferente da destilação azeotrópica, a inserção do solvente não gera um novo azeótropo, isto é, não existe separação de fases líquidas. Essa inexistência de azeótropos é uma vantagem em relação à recuperação do solvente, tornando a destilação extrativa um processo mais simples do que a destilação azeotrópica (HOLLAND, 1997; FIGUEIRÊDO, 2009). A Figura 1 apresenta um fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa.

Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa



AGUA	Corrente de água	**M-1**	Misturador
COL-C	Coluna de desidratação ou coluna C	**MKUP**	Corrente de solvente puro
COL-P	Coluna de recuperação do solvente ou coluna P	**S**	Corrente de solvente
EAC	Etanol anidro combustível	**S+AGUA**	Corrente de solvente e água
EHC	Etanol hidratado combustível	**S-REC**	Corrente de solvente reciclado

Fonte: O Autor (2022).

As correntes de etanol hidratado combustível (EHC) e solvente (S) são entradas da coluna de destilação extrativa (coluna C). O etanol anidro combustível (EAC) é o produto de topo da coluna e como produto de base é obtido uma mistura de água e solvente (S+AGUA) que é a corrente de entrada da segunda coluna, coluna de recuperação do solvente (coluna P). A coluna P separa a água, que sai no topo da coluna, do solvente que é recuperado na base (S-REC) e é reciclado para coluna C. Perdas de solvente são compensadas com a corrente MKUP contendo o solvente puro.

Como exemplo de estudo da destilação extrativa serão comentados alguns trabalhos importantes para o desenvolvimento deste tema na literatura. Um dos primeiros estudos relacionados a destilação extrativa utilizando ferramentas computacionais foi apresentado por Uyazán *et al.* (2006). Os autores utilizaram o simulador de processos Aspen Plus para representar uma planta industrial envolvendo colunas de destilação, desidratação e uma coluna de recuperação de solvente. Eles utilizaram glicerol como agente de separação do processo de destilação extrativa do etanol. Uyazán et al. (2006) observaram que a razão de refluxo deve permanecer baixa para estabelecer uma relação satisfatória de etanol/glicerol ao longo da coluna garantindo o efeito do solvente sobre as volatilidades relativas da mistura a ser separada. Foram determinadas as melhores condições de operação para o processo, levando em consideração a composição molar do etanol no destilado e o consumo

energético do processo com o objetivo de ser competitivo frente a outras técnicas de desidratação. O consumo global do processo foi de 1473 $kJ.kg^{-1}$ de etanol produzido, que comparado ao trabalho de Chianese e Zinnamosca (1990) - que fez um estudo comparativo sobre o processo desidratação do álcool por destilação azeotrópica utilizando benzeno e destilação extrativa com gasolina – apresentou uma diminuição de 30 % do consumo energético.

Outra proposta de solvente foi apresentada por Gil *et al.* (2008), que utilizaram uma mistura de etilenoglicol e cloreto de cálcio para desidratação do etanol. Nesse estudo foi realizada uma validação com dados experimentais dos coeficientes de atividade do equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol – água – etilenoglicol – cloreto de cálcio, os quais foram calculados pela equação NRTL-E (*electrolyte non-random two-liquid model*). O Aspen Plus foi utilizado para simular as colunas de destilação extrativa e de recuperação. O destilado foi obtido com 99,5 % de etanol para uma razão molar solvente/alimentação de 0,3, razão de refluxo molar de 0,35, 18 estágios teóricos, estágio de alimentação 12, estágio de alimentação do solvente 3 e uma temperatura de 80 °C para alimentação do solvente. Os autores conseguiram uma considerável redução do consumo energético em relação aos processos convencionais, obtendo uma redução de 29 % comparado ao estudo de Chianese e Zinnamosca (1990).

Ravagnani *et al.* (2009) utilizaram o etilenoglicol e o tetraetilenoglicol como agente extrator da destilação extrativa para obter etanol anidro. Os autores asseguram que o etilenoglicol apesar de ser bastante utilizado nas indústrias, tem causado preocupações ambientais em razão da sua toxicidade. Diante disso foi proposto um solvente substituto, o tetraetilenoglicol, que é totalmente solúvel na mistura além de não formar novos azeótropos. Curvas de resíduo para os sistemas etanol/água/etilenoglicol e etanol/água/tetraetilenoglicol foram calculadas, por meio de um software desenvolvido em linguagem Fortran, para analisar o comportamento da operação das colunas de destilação. O fluxograma do processo foi simulado utilizando o software HYSYS^{TM}, e adotou-se a composição da corrente de alimentação de 85 % de etanol e 15 % de água (em base molar). Observaram que o sistema com tetraetilenoglicol consumiu mais energia em relação ao etilenoglicol, e ainda necessitou de uma maior vazão que consequentemente implica no projeto de uma maior coluna de extração. Sendo assim, as principais conclusões desse estudo foram que apesar do solvente proposto apresentar maior consumo energético, maior vazão

e gastos adicionais com equipamento, do ponto de vista ambiental, os autores defendem o uso do tetraetilenoglicol por não ser tóxico em comparação ao etilenoglicol.

Novos rumos sobre o uso de solventes alternativos tendem ao uso dos líquidos iônicos. Trata-se de uma classe de solventes emergente e são comumente determinados como sais orgânicos, não voláteis com ponto de fusão abaixo de 100 °C. Apresentam uma boa habilidade para separação, fácil manuseio, além de possuir baixa contaminação nos produtos destilados.

Algumas publicações apontam (ZHU *et al.*, 2016; FIGUEROA *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2009) que é termodinamicamente factível desidratar etanol utilizando líquido iônico por meio do estudo do equilíbrio de fases da mistura etanol/água/líquido iônico.

3.3.3 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LI) são frequentemente determinados como uma classe de sais orgânicos, no qual seus íons estão fracamente coordenados evitando a formação de uma rede cristalina estável, com um ponto de fusão menor que 100 °C. De acordo com Seiler *et al.* (2004), os LI possuem baixa pressão de vapor, baixa viscosidade e elevada estabilidade térmica, devido principalmente à sua composição estrutural. Existe a possibilidade de diversas associações entre os cátions orgânicos de baixa simetria e os ânions orgânicos e inorgânicos, onde estima-se uma ordem superior a 10^{12} de combinações possíveis (BRANCO, 2015).

Os LIs são utilizados principalmente em substituição aos solventes orgânicos convencionais (voláteis e tóxicos), como alternativa para mitigar a poluição ambiental, impedindo a emissão de componentes orgânicos voláteis ao meio ambiente. Na área da engenharia química, sua utilização é avaliada em extrações seletivas, na alteração de equilíbrio de fases e também na quebra de azeótropos.

O estudo do equilíbrio de misturas etanol + água + LI têm sido estudados por vários autores, e vem se mostrando termodinamicamente possível produzir etanol anidro com esse novo solvente. Alguns exemplos de LI utilizados para desidratação do etanol são: tetrafluroborato de 1-butil-3-metilimidazol e de 1-etil-3-metilimidazol (JORK *et al.*, 2004), cloreto de 1-butil-3-metilimidazol (CALVAR *et al.*, 2006), dietil

fosfato de 1-etil-3-etilimidazol (JIANG *et al.*, 2007), cloreto de 1-hexil-3-metilimidazol (ZHANG *et al.*, 2009).

Um estudo teórico sobre a destilação extrativa com LI foi realizada por Figueroa *et al.* (2012) com o objetivo de melhorar as propriedades de separação e diminuir o consumo energético em relação aos processos convencionais. Os autores utilizaram dados de equilíbrio ternário líquido-vapor disponíveis na literatura para modelar e simular o processo com auxílio do simulador Aspen Plus. As simulações não alcançaram resultados atrativos do ponto de vista energético, entretanto os LI apresentaram grande vantagem em relação à pureza dos produtos destilados. O menor consumo de energia por quilograma de etanol purificado foi de 3008 $kJ.kg^{-1}$ de etanol anidro para o cloreto de 1–hexil-3-metilimidazol. Em oposição, o maior consumo de energia foi de 6060 $kJ.kg^{-1}$ de etanol anidro usando o tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazol.

Outro estudo teórico sobre o tema foi apresentado por Zhu *et al.* (2016), que investigaram o processo de destilação extrativa, comparando os LI à base de imidazólio, 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([EMIM] [BF_4]) e 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([BMIM] [BF_4]). O Aspen Plus foi utilizado para avaliar a efetividade do processo além de determinar as principais condições de operação, calcular os parâmetros das equações de propriedades físicas e o equilíbrio de fases por meio do modelo NRTL (*Non-RandomTwo-Liquid model*) e otimizar o processo de forma univariada por meio de análise de sensibilidade. Analisando a curva de resíduo da destilação, os autores concluíram que o LI [EMIM] [BF_4] foi superior ao [BMIM][BF_4] pelo fato de apresentar menor razão LI/alimentação, maior seletividade e menor consumo de energia. Sendo assim, o potencial do LI [EMIM][BF_4] foi avaliado com a uma pureza do destilado do etanol superior a 99,9 % molar, e ainda reduziu o consumo energético em comparação com o processo de destilação extrativa usando solventes convencionais como o etilenoglicol e o glicerol.

Na dissertação de Cavalcanti (2018), foram avaliados os desempenhos dos solventes ciclohexano, etilenoglicol e o LI metil sulfato de 1-butil-3- metilimidazólio ($BMimMSO_4$) identificando as melhores condições operacionais do processo por meio de planejamentos experimentais e função de desejabilidade, visando maximizar a pureza do etanol anidro combustível e minimizar o consumo energético. O menor consumo energético foi do processo de destilação extrativa utilizando $BMimMSO_4$ que

apresentou um consumo 2,5 vezes menor em relação aos trabalhos publicados na literatura para o mesmo solvente.

A continuidade da investigação nessa linha de pesquisa resultou na publicação de Cavalcanti *et al.* (2021) que estudaram a comparação da desidratação do etanol utilizando diferentes LI (cloreto de 1-metilimidazólio ([Mim][Cl]), cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([Emim][Cl]), cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim][Cl]) e cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio ([Hmim][Cl])) comparando-os aos solventes etilenoglicol e ciclohexano.

3.3.4 Planejamento e otimização

Técnicas estatísticas devem ser utilizadas para planejar experimentos e solucionar os problemas de maneira eficiente. Para começar é preciso estabelecer os fatores e as respostas relevantes para o estudo. Fatores são as variáveis controladas durante o desenvolvimento de um processo, já as respostas são variáveis resultantes dos processos, que poderão ser ou não afetadas conforme a variação dos fatores (FERREIRA, 2015). Após identificar todos os fatores e respostas, a próxima etapa é definir claramente o objetivo almejado com a finalidade de selecionar o planejamento mais adequado (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

A título de exemplo, o uso de planejamento fatorial fracionário pode ser utilizado para realizar uma triagem e descartar variáveis não significativas, apresentando-se como uma técnica econômica além da possibilidade de ser utilizada para investigar dezenas de fatores em uma única vez. Após identificar os fatores significativos, pode ser utilizado um planejamento fatorial completo para analisar quantitativamente suas influências sobre a resposta estudada, assim como as prováveis interações entre os fatores.

Quando a principal finalidade for otimizar o sistema, isto é, maximizar ou minimizar uma resposta, pode ser apropriada a metodologia de superfície de resposta que se baseia na modelagem por mínimos quadrados (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

A seguir, serão descritas algumas técnicas estatísticas utilizadas para otimização do processo estudado nessa tese.

3.3.5 Planejamento fatorial

Um planejamento fatorial pode ser do tipo completo ou fracionário. No planejamento completo são analisadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação sobre a resposta. Quando a combinação de k fatores é examinada em dois níveis, um planejamento fatorial constituirá de 2^k experimentos. Geralmente, os níveis dos fatores são codificados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, no entanto o que interessa é a correspondência entre o sinal e o efeito atingido. A realização dos experimentos abrange todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores.

O planejamento completo apresenta uma desvantagem em relação ao grande número de ensaios que devem ser realizados para cada fator adicionado ao estudo. Em contrapartida, nos planejamentos fracionários há uma economia no número de experimentos, uma vez que são descritos como as frações de um planejamento 2^{k-b}, em que k é o número de variáveis e b é o tamanho da fração. No entanto, este tipo de planejamento apresenta a desvantagem na qual os efeitos estimados são confundidos entre si, podendo tornar a interpretação desse estudo mais complexa (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

A fim de estimar o erro experimental para avaliar se os efeitos são estatisticamente significativos, sugere-se que os experimentos sejam realizados com repetições autênticas. No entanto, existem situações em que não é possível realizar repetições e a significância dos efeitos pode ser avaliada através de gráficos normais.

Esse tipo de gráfico é usado para analisar a normalidade da distribuição de uma variável, ou seja, se a medida da distribuição da variável segue a distribuição normal. A variável selecionada (x) é plotada em um diagrama de dispersão utilizando a escala normal contra os valores esperados da distribuição normal (y). Se os valores observados forem normalmente distribuídos, devem se ajustar a uma reta (STATISTICA, 2007).

3.3.6 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfícies de resposta (MSR) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais, definida como uma representação geométrica obtida quando uma variável resposta é plotada como uma função de dois ou mais

fatores quantitativos (CECON; SILVA, 2011). Apresenta aplicações na concepção, desenvolvimento e formulação de novos produtos, como também no aperfeiçoamento de projetos e produtos existentes (MYERS; MONTGOMERY, 1995).

A função pode ser definida de acordo com a Equação 1:

$$Y = f(X_1, X_2,...,X_k) + \varepsilon \quad (1)$$

Em que, Y é a resposta (variável dependente); X_1, X_2,..., X_k são os fatores (variáveis independentes); e ε é o erro aleatório.

A primeira etapa no uso da metodologia é estabelecer uma relação matemática entre a variável de resposta e as variáveis independentes. A primeira relação a ser testada é a mais simples, como uma relação linear. Caso o ajuste da resposta for atingido por esse polinômio de menor grau, a função será dada por um modelo denominado de primeira ordem (Equação 2).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2)$$

Se houver curvatura no sistema, logo o modelo de segunda ordem ou quadrático deve ser utilizado, como mostrado na Equação 3.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j x_j + \sum \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_{ij} x_j^2 + \varepsilon \quad (3)$$

Nessa metodologia, a modelagem e o deslocamento são repetidos tantas vezes quantas forem necessárias, com o intuito de alcançar uma região ótima da superfície estudada (CALADO; MONTGOMERY, 2003, NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). As respostas obtidas com os planejamentos fatoriais completos são ajustadas aos modelos lineares simples, e o deslocamento se dá na direção de máxima ou mínima inclinação, dependendo do objetivo do planejamento.

Ao chegar a uma região próxima ao ótimo são indispensáveis experimentos que proporcionem estimar modelos quadráticos como o planejamento composto central (CCD – *central composite design*), no qual é constituído por experimentos onde x assume valores ±α situados sobre o eixo do sistema de coordenadas e cuja distância

da origem é ±α, chamados de pontos axiais, cujo valor depende do número de variáveis (FERREIRA, 2015).

Existem dois fatores que devem ser determinados nesse tipo de experimento: a distância α a partir do centro do planejamento até os pontos axiais e o número de pontos centrais n_C (CALADO; MONTGOMERY, 2003). As repetições no ponto central têm a função de fornecer uma medida do erro puro e estimar a variância da resposta prevista. O parâmetro α é chamado de rotabilidade e é importante para o modelo de segunda ordem fornecer previsões confiáveis através da região de interesse (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O valor de α é determinado pela região de interesse e habitualmente fica entre 1 e √k. Quando igual a √k, os pontos cúbicos e os pontos axiais encontram-se sobre a superfície de uma esfera. Quando α = 1, os pontos axiais se localizam nos centros das faces do cubo e é conhecido como planejamento composto central de face centrada (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

3.3.7 Função Desejabilidade

Em situações que existem várias respostas para os modelos construídos no mesmo conjunto de fatores, e o objetivo é maximizar ou minimizar uma dada resposta mantendo as outras respostas sujeitas a determinadas restrições, pode-se utilizar a função desejabilidade (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Essa função foi desenvolvida por Derringer e Suich (1980) e permite priorizar a desejabilidade sobre os valores de resposta inclusos no procedimento de otimização.

Neste método, as respostas do planejamento são convertidas em valores entre 0 e 1 chamados de desejabilidade individual (*di*), em que 0 e 1 simbolizam respostas indesejáveis e desejáveis, respectivamente (FILHO, 2015). Em casos de maximização das respostas, a *di* deve ser calculada como mostra a Equação 4.

$$di = \begin{cases} 0 \; se \; y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s \; se \; L \leq Y \leq T \\ 1 \; se \; y > T \end{cases} \quad (4)$$

Em que *y* é a resposta que está sendo controlada, L é a menor resposta aceitável e T a resposta-alvo. Além disso, é possível estabelecer um peso para a

resposta por meio do exponencial (s). Já nos casos de minimização da resposta deve ser empregada a Equação 5.

$$di = \begin{cases} 1\ se\ y < L \\ \left(\frac{U-y}{U-T}\right)^t\ se\ T \leq y \leq U \\ 0\ se\ y > U \end{cases} \quad (5)$$

Em que y é a resposta que está sendo monitorada, U é a maior resposta aceitável e T a resposta-alvo. É possível dar um peso para a resposta por meio do exponencial (t). Ainda, uma terceira possibilidade pode ser estudada quando o valor-alvo (T) está entre o menor (L) e o maior (U) valor (FILHO, 2015).

Depois de calcular todas as desejabilidades individuais, é preciso reunir todas elas através de uma média geométrica e dessa forma calcular a desejabilidade global (D), mostrada na Equação 6.

$$D = \sqrt[m]{d1 \times d2 \ldots dm} \quad (6)$$

De acordo com Neto, Scarminio e Bruns (2010), após identificar o conjunto de condições que maximize a desejabilidade global (D), deve-se examinar o comportamento individual de cada uma das respostas e verificar se todas estão de fato em regiões aceitáveis, com todas as restrições satisfeitas e analisar a viabilidade prática.

3.4 METODOLOGIA

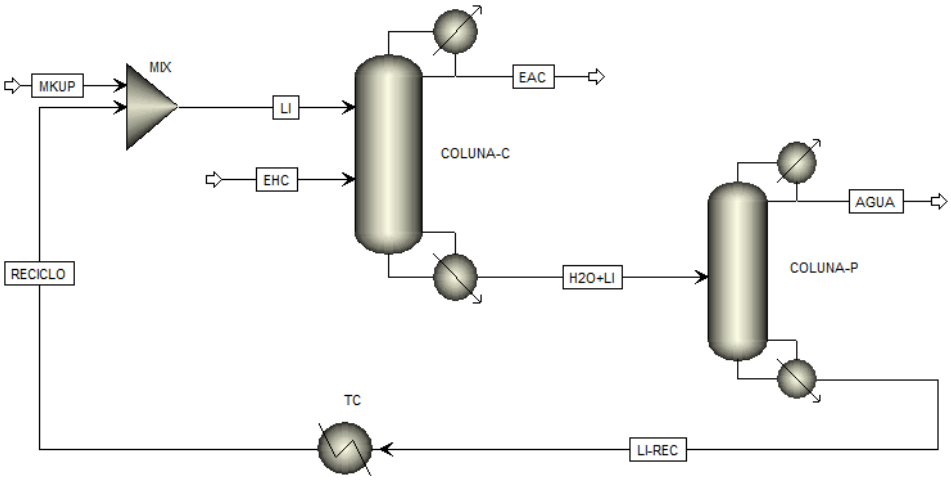
A metodologia utilizada para o estudo do processo de desidratação do etanol é baseada na simulação de processo, em que foi necessário definir o modelo termodinâmico adequado para a modelagem e a correta inserção de dados da literatura no simulador de processos, além da análise de sensibilidade. Já para a otimização do processo foi utilizada técnicas estatísticas de planejamento e otimização.

3.4.1 Simulação do processo

O fluxograma do processo de destilação extrativa, apresentado na Figura 2, foi simulado utilizando o simulador de processos Aspen Plus® V.10 e suas configurações iniciais foram baseadas na literatura (FIGUEROA *et al.*, 2012).

O processo é composto pela coluna de destilação extrativa (Coluna C), que é alimentada com etanol hidratado combustível (EHC) e o solvente líquido iônico (LI). Seu destilado é o etanol anidro combustível (EAC) e a corrente de fundo é uma mistura de água e solvente (H2O+LI) que por sua vez é enviada para a segunda coluna, a coluna de recuperação de solvente (Coluna P). A coluna P separa a água (corrente de topo) do solvente (corrente de fundo), que é recuperado e reciclado para a coluna C junto com a reposição do solvente puro (corrente MKUP).

Figura 2 – Fluxograma do processo de destilação extrativa.



Fonte: O Autor (2022).

A Tabela 1 apresenta as condições operacionais para os LIs estudados: cloreto de 1-metilimidazólio ([Mim][Cl]), cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([Emim][Cl]), cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim][Cl]) e cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio ([Hmim][Cl]). Em todos os casos, uma vazão de 102.823 kg/dia com uma fração mássica de 95,2 % de etanol foi adotada para o fluxo de alimentação do EHC. Uma fração de massa superior a 99,3 % de etanol também foi especificado para o fluxo de EAC. A pressão em todas as colunas de destilação foi fixada em 101,3 kPa (ZHU *et al.*, 2016; GIL *et al.*, 2008; GIL *et al.*, 2012).

Tabela 1 - Dados de processo utilizados nas simulações para cada LI.

Configuração	[Mim][Cl]	[Emim][Cl]	[Bmim][Cl]	[Hmim][Cl]
Número de estágios da coluna C	33	33	33	33

Estágio de alimentação de EHC	20	20	20	20
Estágio de alimentação do LI	6	6	6	6
Razão de refluxo da coluna C	2	2	2	2
Número de estágios da coluna P	12	12	12	12
Estágio de alimentação da coluna P	11	9	9	11
Razão de refluxo da coluna P	2	2	2	2

Fonte: O Autor (2022).

3.4.2 Modelo termodinâmico e definição do líquido iônico

Uma relação simplificada de equilíbrio vapor-líquido (VLE) para a mistura ternária etanol/água/solvente foi usada devido às baixas pressões envolvidas:

$$Py_i = x_i \gamma_i P_i^{\text{vap}} \tag{7}$$

onde P é a pressão total, y_i é a fração molar da fase de vapor do componente i, x_i é a fração molar da fase líquida do componente i, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i e P_i^{vap} é a pressão de vapor do componente i puro. Os coeficientes de atividade foram calculados usando o modelo NRTL (RENON; PRAUSNITZ,1968). Apesar deste modelo ter sido desenvolvido para sistemas envolvendo não eletrólitos (CARLSON, 1996), tem sido amplamente utilizado para misturas com LIs (CALVAR *et al.*, 2006; ZHU *et al.*, 2016; GE *et al.*, 2008; CALVAR *et al.*, 2009).

As propriedades dos componentes puros foram utilizadas conforme dados no banco de dados Aspen Plus®, exceto para os LIs, não encontrados no banco de dados. Neste caso, os LIs foram inseridos no simulador como pseudocomponentes. Os parâmetros de interação binários NRTL foram usados conforme apresentado por Shen, *et al.* (2011) ([Mim][Cl]), Ge *et al.* (2008) ([Emim][Cl]), Calvar *et al.* (2006) ([Bmim][Cl]) e Zhang, Ge e Ji (2009) ([Hmim][Cl]).

Para estimar sua pressão de vapor, os dados mostrados na Tabela 2 foram introduzidos juntamente com sua definição de pseudocomponentes.

Tabela 2 – Propriedades dos LIs usadas na criação dos pseudocomponentes.

LI	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Densidade (kg/m^3)	PEN (K)[a]	Referência
[Mim][Cl]	$C_4H_7ClN_2$	118,56	1183,0	504,8	Lopes e Pádua (2006), Guidechem (2020)

[Emim][Cl]	$C_6H_{11}ClN_2$	146,62	1186,0	484,6	Bolken e Yoke (1986)
[Bmim][Cl]	$C_8H_{15}ClN_2$	174,67	1080,0	547,5	Huddleston *et al.* (2001)
[Hmim][Cl]	$C_{10}H_{19}ClN_2$	202,73	1040,4	593,2	Gomez *et al.* (2006)

Fonte: O Autor (2022).

[a] PEN = ponto de ebulição normal.

3.4.3 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade é uma ferramenta do simulador Aspen Plus®, que é usada para variar um ou mais parâmetros do processo e estudar o efeito que essas variações causam ao sistema. Essa ferramenta foi utilizada para determinar preliminarmente os níveis dos fatores a serem investigados.

Foram analisadas seis variáveis: razão de refluxo das colunas de desidratação (C) e recuperação (P), razão (S/F) da vazão de solvente em relação à vazão de alimentação de EHC, estágio de alimentação do EHC, estágio de alimentação do LI e o estágio de alimentação da coluna de recuperação (P).

As respostas avaliadas foram o consumo energético nas colunas de destilação (kJ/kg de etanol anidro produzido), percentual de solvente recuperado (%), pureza do solvente recuperado (%, em massa) e pureza do etanol anidro produzido (%, em massa). O objetivo foi encontrar condições em que o processo opere com menor consumo energético e produzindo a maior pureza de etanol anidro.

Esta análise trata cada variável de forma isolada em relação ao processo, ou seja, não leva em consideração as relações existentes e seus efeitos sobre o processo. Dessa forma, a sensibilidade serviu como um estudo prévio para identificar os limites dos processos e como estratégia para definir os níveis dos fatores estudados nos planejamentos experimentais.

3.4.4 Planejamento e otimização

A avaliação simultânea dos fatores de processo foi realizada por meio do software Statistica®, versão 8. Inicialmente, foi realizada uma triagem dos seis fatores estudados por meio de um planejamento experimental, a fim de escolher os fatores mais significativos. Então, usando essas variáveis mais significativas, planejamentos compostos centrais foram usados para encontrar a condição otimizada.

Gráficos de probabilidade normal foram empregados para identificar os fatores significativos para o processo, pois não é possível, em simulações, estimar o erro aleatório experimental. Depois de selecionar os fatores mais significativos, os níveis dos fatores foram expandidos usando planejamentos compostos centrais (CCD - *central composite design*), e a função de desejabilidade foi usada para encontrar as condições ótimas.

Seguindo a definição da função desejabilidade, as condições indesejáveis (d_i = 0) foram escolhidas como pureza do EAC inferior a 99,3 % e pureza do solvente recuperado inferior a 99 %. Por outro lado, as condições desejáveis (d_i = 1) foram definidas como pureza do EAC superior a 99,7 % e pureza do solvente recuperado superior a 99,6 %. As especificações de consumo de energia e recuperação de solventes foram definidas de acordo com os resultados obtidos para cada planejamento experimental.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram apresentados de acordo com a análise do processo. Primeiro, foi realizado a análise de sensibilidade para avaliar os níveis e os fatores a serem otimizados. Em seguida foram apresentadas as discussões sobre as técnicas estatísticas aplicadas: planejamento fatorial, análise de gráfico normal e a utilização da função desejabilidade.

3.5.1 Resultados da simulação – análise de sensibilidade

O processo foi simulado, para as condições apresentadas na Tabela 1, com uma capacidade de processamento de 97.050, 96.753, 96.755 e 96.644 kg de etanol anidro/dia para os LI [Mmim][Cl], [Emim][Cl], [Bmim][Cl] e [Hmim][Cl], com concentração de 99,5, 99,3, 99,3 e 99,3 % em massa, respectivamente. Todos os processos atenderam às especificações da ANP para o etanol anidro.

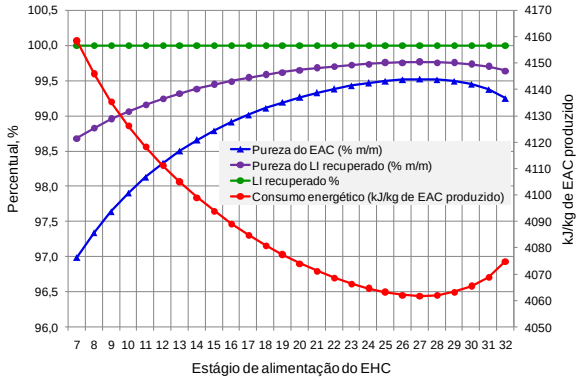
Para exemplificar essa etapa da metodologia, serão discutidas as análises de sensibilidade para o LI [Emim][Cl] apresentadas na Figura 3. Foi observado que a resposta para o percentual de LI recuperado foi de 100 % para todos os fatores estudados. Para o fator estágio de alimentação do EHC (Figura 3 a) foram escolhidos entre os estágios 20 e 32, pois neste intervalo o teor do etanol está dentro de

especificação (no mínimo 99,3 % m/m). Observam-se maiores pureza de etanol anidro e de LI recuperado quando a corrente de EHC está mais próxima do fundo da coluna. O consumo energético também diminui até o estágio 27. Na Figura 3 b é apresentada a análise de sensibilidade para o estágio de alimentação do LI, cujos limites foram definidos entre os estágios 2 e 8 por apresentarem o etanol anidro dentro de especificação. Observa-se que ao alimentar a corrente de LI mais ao fundo da coluna, as purezas de EAC e LI recuperado diminuem, ao mesmo tempo em que a energia aumenta. Na Figura 3 c temos o estudo do estágio de alimentação da coluna P, onde foi observado que entre os estágios 2 e 10 estão os menores valores de energia e o percentual de EAC dentro da especificação.

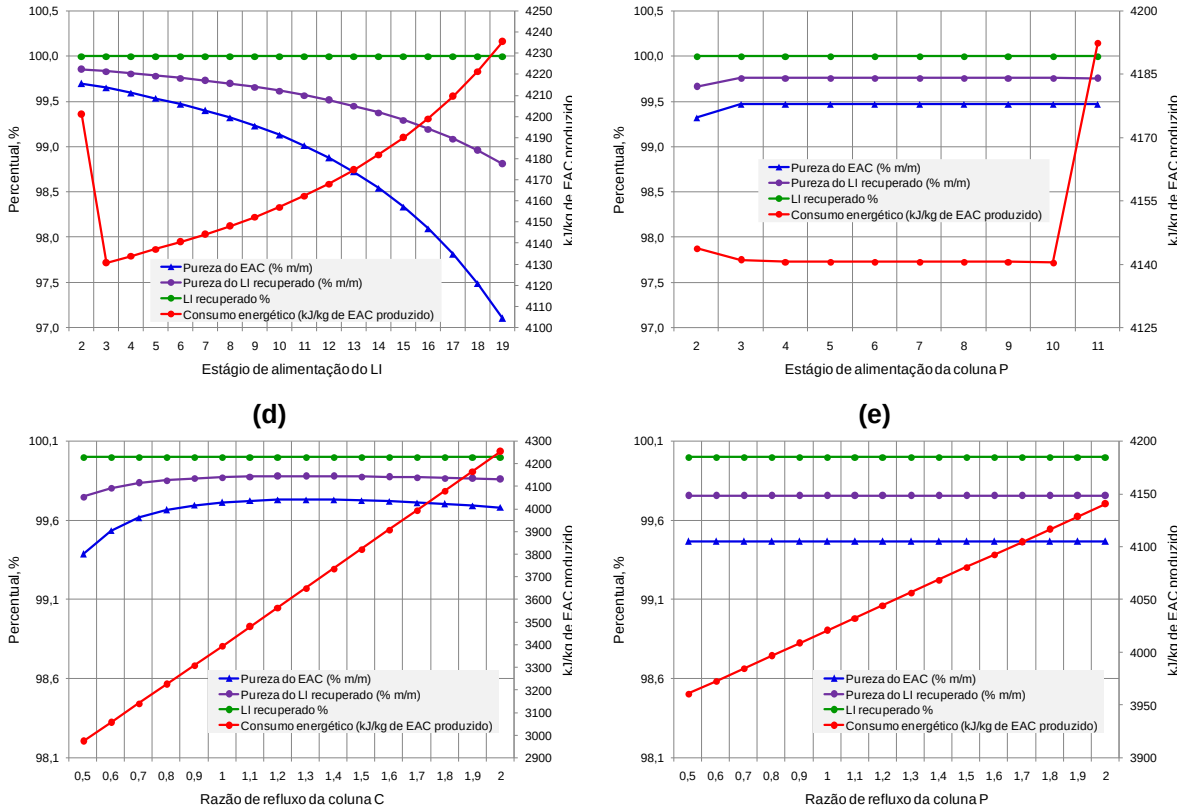
As Figuras 3d e 3e apresentam análises de sensibilidade em relação à razão de refluxo das colunas C e P. Em ambas as análises foi considerada toda a faixa de razão de refluxo (0,5 até 2), uma vez que a especificação do EAC foi mantida. A relação solvente/alimentação de EHC foi definida de acordo com a quantidade mínima de solvente necessário para realizar a separação, então foi estudada a proporção entre 0,44 a 0,48. Todos os dados após esta etapa de análise de sensibilidade estão organizados na Tabela 3 do próximo tópico (3.5.2).

Figura 3 – Análises de sensibilidade para o LI [Emim][Cl] - (a) estágio de alimentação do EHC, (b) estágio de alimentação do LI, (c) estágio de alimentação da coluna P, (d) razão de refluxo da coluna C, (e) razão de refluxo da coluna P.

(a)



(b) **(c)**



Fonte: O Autor (2022).

3.5.2 Triagem do planejamento experimental

Inicialmente um planejamento fatorial completo foi realizado para os 6 fatores e para cada LI, cujos níveis estudados estão organizados na Tabela 3. Os níveis foram baseados em análises prévias de sensibilidade para identificar os limites do processo com as simulações que apresentaram resultados convergentes, como já discutido.

Tabela 3- Fatores e níveis dos planejamentos.

Fatores	[Mim][Cl]			[Emim][Cl]			[Bmim][Cl]			[Hmim][Cl]		
	-	0	+	-	0	+	-	0	+	-	0	+
(1) Estágio de alimentação do EHC	16	24	32	20	26	32	18	25	32	20	26	32
(2) Estágio de alimentação do LI	4	11	18	2	5	8	2	7	12	2	5	8
(3) Estágio de alimentação da coluna P	3	7	11	3	6	9	3	6	9	2	6	10

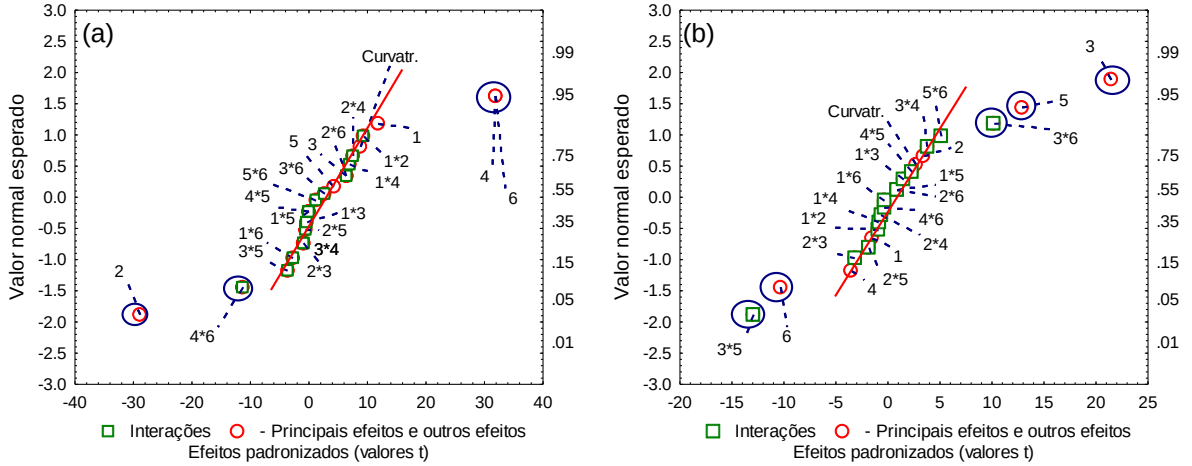
(4)	Razão de refluxo da coluna C	0,5	1,25	2,0	0,5	1,25	2,0	1,2	1,6	2,0	0,5	1,25	2,0
(5)	Razão de refluxo da coluna P	0,9	1,45	2,0	0,9	1,45	2,0	0,9	1,45	2,0	0,5	1,25	2,0
(6)	Razão Solvente / Alimentação	0,19	0,24	0,28	0,25	0,28	0,31	0,30	0,35	0,40	0,44	0,46	0,48

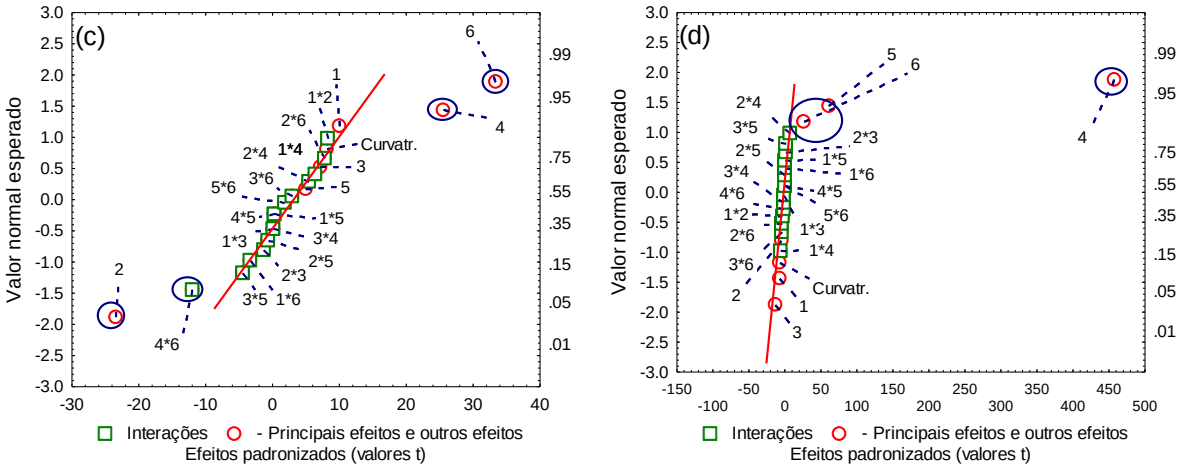
Fonte: O Autor (2022).

Os resultados de cada planejamento foram avaliados por meio de gráficos de probabilidade normal, a fim de identificar os fatores significativos para o processo, uma vez que não se pode estimar o erro aleatório experimental. Em todos os casos, o planejamento fatorial foi realizado novamente, levando em consideração apenas os fatores estatisticamente significativos da etapa anterior. Este procedimento foi repetido até que todos os fatores restantes fossem significativos.

Para demonstrar essa análise, os gráficos de probabilidade normal para o LI [Bmim][Cl] são mostrados na Figura 4. Como pode ser observado, os principais efeitos dos fatores 2, 4, 6 e a interação entre os fatores 4 e 6 foram significativos para a pureza do etanol anidro e a pureza do solvente recuperado (Figuras 4a e 4c).

Figura 4 - Gráficos de probabilidade normal do planejamento fatorial 2^6 para a LI [Bmim][Cl]; cujas respostas são: (a) pureza do etanol anidro em % massa, (b) recuperação do solvente em %, (c) pureza do solvente em % massa e (d) consumo de energia em kJ/kg de etanol anidro produzido.





Fonte: O Autor (2022).

Os efeitos principais dos fatores 3, 5, 6 e as interações entre os fatores 3 e 5, 3 e 6 foram significativos para a recuperação do solvente (Figura 4b), enquanto os efeitos principais dos fatores 4, 5 e 6 foram importantes para a resposta do consumo de energia (Figura 4d). Finalmente, o fator 1 não foi significativo para nenhuma resposta. Portanto, esse fator foi mantido no nível positivo (32) e outro planejamento com os cinco fatores restantes foi realizado. Em uma nova análise, o fator 3 apresentou-se não significativo e no planejamento seguinte com 4 fatores, o fator 3 foi definido no nível positivo (9). Na última avaliação, o fator 5 foi observado como não significativo e definido no nível negativo (0,9) no planejamento final de face centrada com três fatores significativos (2, 4 e 6).

No caso do LI [Mim][Cl]: os fatores não significativos 1 (estágio de alimentação HEF), 2 (estágio de alimentação de solvente) e 3 (estágio de alimentação da coluna P) foram todos definidos no nível negativo, 16, 4 e 3, respectivamente. A análise do LI [Emim][Cl] apresentou os fatores não significativos 2 (estágio de alimentação de solvente), 3 (estágio de alimentação da coluna P) e 5 (relação de refluxo da coluna P), que foram definidos como níveis positivo (8), positivo (9) e negativo(0,9), respectivamente. Já para o LI [Hmim][Cl], os fatores principais 3 e 1 mostraram-se não significativos e foram estabelecidos nos níveis positivo e negativo, 10 e 20, respectivamente. O fator 5 foi significativo apenas para o consumo de energia da coluna P. Portanto, como o objetivo é reduzir a energia gasta pelo refervedor, esse fator foi mantido no nível negativo (0,5). A análise dos gráficos de probabilidade normal levou aos resultados resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Fatores e níveis dos planejamentos após análise dos gráficos normais.

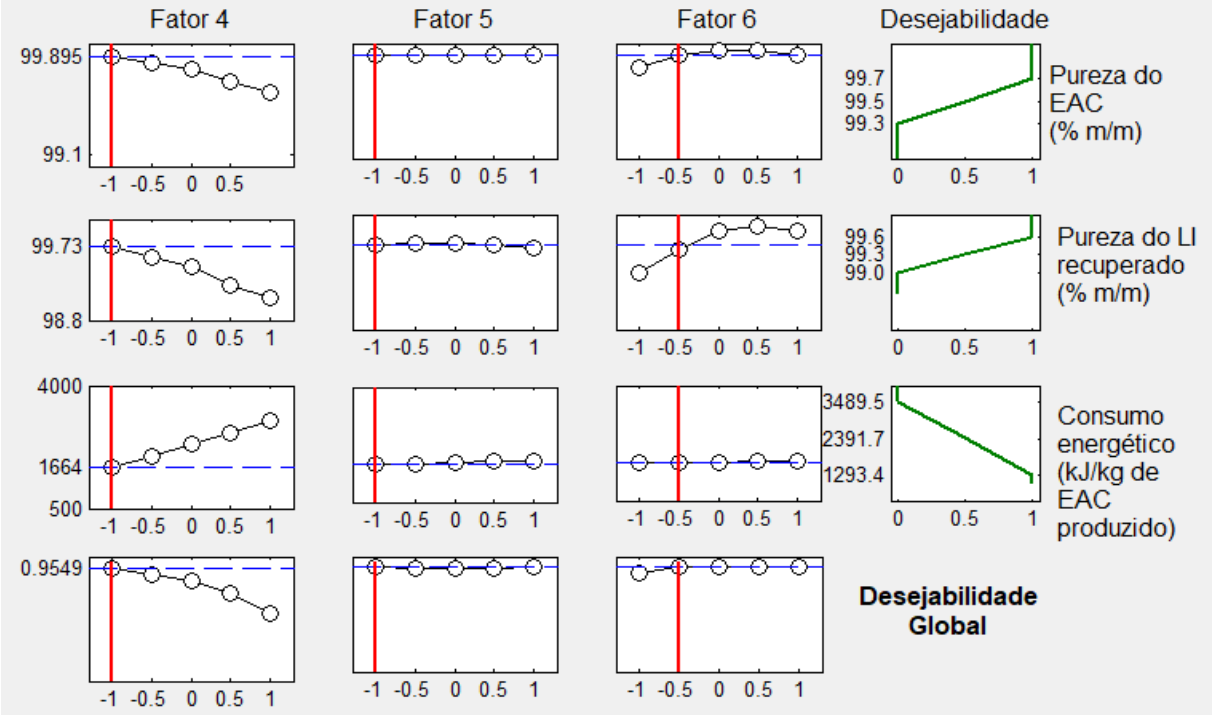
Fatores	[Mim][Cl]			[Emim][Cl]			[Bmim][Cl]			[Hmim][Cl]		
	-	0	+	-	0	+	-	0	+	-	0	+
(1) Estágio de alimentação do EHC	-	-	-	20	26	32	-	-	-	-	-	-
(2) Estágio de alimentação do LI	-	-	-	-	-	-	2	7	12	2	5	8
(3) Estágio de alimentação da coluna P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(4) Razão de refluxo da coluna C	0,5	1,25	2,0	0,5	1,25	2,0	1,2	1,6	2,0	0,5	1,25	2,0
(5) Razão de refluxo da coluna P	0,9	1,45	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(6) Razão Solvente / Alimentação	0,19	0,24	0,28	0,25	0,28	0,31	0,30	0,35	0,40	0,44	0,46	0,48

Fonte: O Autor (2022).

3.5.3 Função desejabilidade

A função de desejabilidade foi gerada no software Statistica® para o processo de destilação extrativa usando o LI [Mim][Cl], cujos resultados estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Resultados da função de desejabilidade para o processo de destilação extrativa utilizando o LI [Mim][Cl].



Fonte: O Autor (2021).

As curvas da Figura 5 mostram o efeito de cada fator nas respostas enquanto os níveis dos demais fatores são mantidos nos valores especificados. A última coluna de gráficos mostra a desejabilidade previamente definida para cada resposta. As condições indesejáveis ($d_i = 0$) foram escolhidas como pureza do EAC inferior a 99,3 % e pureza do solvente recuperado inferior a 99 %. Já as condições desejáveis ($d_i = 1$) foram definidas como pureza de DEF superior a 99,7 % e pureza do solvente recuperado superior a 99,6 %. As especificações de consumo de energia e recuperação de solvente foram definidas de acordo com os resultados obtidos para cada planejamento experimental. Não foi necessário avaliar a resposta do solvente recuperado, pois a recuperação foi de 100 % para todos os casos.

Tomando como exemplo o fator 4 (razão de refluxo da coluna C), seus efeitos nas respostas podem ser observados na primeira coluna dos gráficos, onde o primeiro gráfico corresponde à pureza do EAC. Seu ponto ótimo está localizado no nível -1 do gráfico. Um comportamento semelhante foi observado para a pureza do solvente recuperado. No nível -1, o consumo de energia foi minimizado. Assim, o nível -1 atende a melhor combinação de condições ótimas para o fator 4, que é confirmado pela desejabilidade global mostrada na parte inferior esquerda da Figura 5.

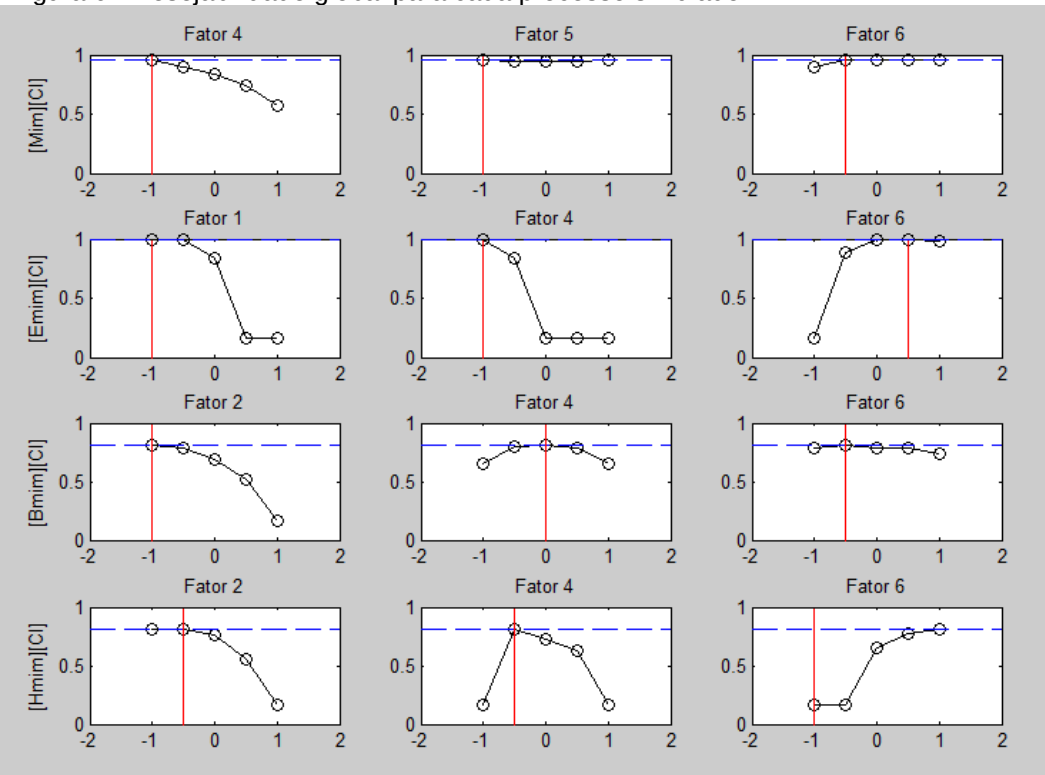
A segunda coluna de gráficos na Figura 5 mostra os efeitos do fator 5 (razão de refluxo da coluna P). Como pode ser observado, a variação da resposta é menor

em comparação ao fator 4, mas a pureza do EAC, a pureza do solvente recuperado e o consumo de energia também atingem condições ótimas no nível -1. Como resultado, a desejabilidade global indica que o fator 5 atende a todas as especificações no nível −1.

Por fim, a terceira coluna de gráficos apresenta os efeitos do fator 6 (razão solvente/alimentação). Aqui, as condições ideais são observadas no nível -0,5 para pureza de EAC, pureza do solvente recuperado e consumo de energia. Assim, a melhor condição para todas as respostas situa-se no nível -0,5 dado pela desejabilidade global.

A análise descrita acima foi repetida para cada processo. Os resultados estão resumidos na Figura 6. Os níveis ótimos decodificados são apresentados na Tabela 1.5, juntamente com as respostas obtidas das simulações de processos nos níveis correspondentes. A Tabela 5 também apresenta os fatores e as respostas correspondentes das simulações antes da otimização.

Figura 6 - Desejabilidade global para cada processo simulado.



Fonte: O Autor (2022).

Tabela 5 – Comparação dos resultados da simulação da desidratação do etanol utilizando LI como solventes para condições iniciais do processo (I) e otimizadas (O).

	[Mim][Cl]		**[Emim][Cl]**		**[Bmim][Cl]**		**[Hmim][Cl]**	
Fatores	I	O	I	O	I	O	I	O

(1) Estágio de alimentação do EHC	20	16	20	20	20	32	20	20
(2) Estágio de alimentação do LI	6	4	6	8	6	2	6	4
(3) Estágio de alimentação da coluna P	11	3	9	9	9	3	11	10
(4) Razão de refluxo da coluna C	2	0,5	2	0,5	2	1,6	2	0,9
(5) Razão de refluxo da coluna P	2	0,9	2	0,5	2	0,9	2	0,5
(6) Razão Solvente / Alimentação	0,19	0,22	0,25	0,295	0,30	0,325	0,44	0,48
Respostas								
Pureza do etanol anidro (% massa)	99,6	99,9	99,4	99,9	99,4	99,6	99,3	99,6
Recuperação do solvente (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
Pureza do solvente (% massa)	99,3	99,7	99,3	99,9	99,6	99,7	99,6	99,8
Consumo de energia (kJ/kg de etanol anidro produzido)	3078	1665	3631	2495	3482	3065	4072	3045

Fonte: O Autor (2022).

Como pode ser observado na Tabela 5, uma pureza da fração mássica de EAC ≥ 99,3 % foi obtida em todos os casos, bem como 100 % em recuperação de solvente, reduzindo assim a quantidade de solvente necessária. Com relação ao consumo de energia, observou-se uma diminuição em todos os casos nas condições otimizadas, chegando a 45,9 % para o processo [Mim][Cl]. Assim, para todos os casos, a técnica estatística multivariada utilizada foi eficaz em produzir o EAC dentro de especificação acompanhado por uma diminuição no consumo de energia, exigindo apenas pequenas modificações de uma planta de processo existente.

3.5.4 Comparação com a literatura

Os resultados otimizados obtidos foram comparados com a literatura e uma extensa revisão dos avanços recentes no desenvolvimento de processos de recuperação e desidratação de etanol (SINGH; RANGAIAH, 2017). Foram identificadas 54 publicações sobre o tema e classificadas de acordo com a concentração de etanol utilizada na alimentação do processo. Dezesseis artigos relataram uma alimentação de processo próxima ao ponto azeótropo da mistura etanol/água (90 – 95 %), que foi a concentração de EHF usada neste artigo. Esses trabalhos também foram classificados de acordo com o tipo de tecnologia utilizada para desidratação, em que todos usaram destilação.

Assim, foi feita uma comparação aproximada com os casos que utilizaram alimentação de etanol hidratado próximo ao ponto azeótropo. A Tabela 6 apresenta

uma comparação do consumo de energia e pureza de EAC obtidos neste estudo em relação aos trabalhos mais relevantes da literatura.

Tabela 6 – Comparação dos resultados de consumo de energia, pureza do EAC e alimentação de EHC para desidratação de etanol.

LI	EHC (%, m/m)	Pureza do EAC (%, m/m)	Consumo energético (kJ/kg de etanol anidro)	Referência
[Mim][Cl]	95,2	99,9	1665	Autor
[Emim][Cl]	95,2	99,9	2495	
[Bmim][Cl]	95,2	99,6	3065	
[Hmim][Cl]	95,2	99,6	3045	
[Emim][Cl]	89,0	99,5	3278	Figueroa *et al.* (2012)
[Bmim][Cl]	90,0	99,6	4359	
[Hmim][Cl]	93,0	99,6	3008	
[Bmim][SO4]	93,0	99,6	4118	
[Bmim][BF4]	93,0	99,5	8689	
[Emim][BF4]	93,5	99,9	2270	Zhu *et al.* (2016)

Fonte: O Autor (2022).

Comparando os LIs [Emim][Cl] e [Bmim][Cl], com base em Figueroa *et al.* (2012), houve redução de 23,9 % e 29,7 % em relação ao consumo de energia, respectivamente. O mesmo não foi observado para [Hmim][Cl], com apenas uma pequena diferença de 1,2 % entre os casos estudados em relação à Figueroa *et al.* (2012). Outros LI encontrados na literatura são incluídos na Tabela 6 para comparação com o consumo de energia, indicando que todos os LI propostos nesta tese apresentaram menor consumo de energia.

O menor consumo de energia entre os LI apresentados foi observado para o [Mim][Cl]. Obteve-se a seguinte ordem de aumento de energia: [Mim][Cl] (1665 kJ/kg EAC) < [Emim][Cl] (2495 kJ/kg EAC) < [Hmim][Cl] (3045 kJ /kg EAC) ≈ [Bmim][Cl] (3065 kJ/kg EAC). A diferença entre o consumo de energia dos dois últimos LI é inferior a 1 %. Entre os LI estudados, o [Mim][Cl] mostrou-se o solvente mais promissor para a produção de etanol anidro com alta pureza em níveis de energia mais baixos, tendo o menor S/F (S/F = 0,22) necessário para separar o mistura etanol-água.

3.6 CONCLUSÕES

A utilização de LI para desidratação de etanol foi avaliada com condições de processo otimizadas apresentando melhorias em relação ao consumo energético e a pureza do EAC produzido.

O uso da técnica estatística multivariada e a função de desejabilidade possibilitaram avaliar simultaneamente as relações entre várias variáveis do processo e seus efeitos nas respostas especificadas. Essa abordagem foi eficaz na busca das condições ótimas do processo, possibilitando melhorias significativas nos processos estudados com apenas pequenas modificações de uma planta preexistente. A aplicação desta metodologia a desidratação de etanol com uso intensivo de energia é uma importante contribuição para a sustentabilidade do setor sucroenergético, ao aumentar a competitividade do etanol combustível frente aos combustíveis fósseis.

4 PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO A PARTIR DE ETANOL

Esta seção dedica-se ao estudo da produção de combustível de aviação a partir de etanol por meio do processo ATJ integrado a uma biorrefinaria de etanol. Além do processo ATJ, a produção de hidrogênio a partir de resíduos industriais foi avaliada como potencial inovação do processo.

4.1 INTRODUÇÃO

Ações para combater as mudanças climáticas foram estabelecidas no Acordo de Paris durante a 21ª Conferência das Partes das Nações Unidas sobre as Mudanças do Clima (COP 21). As nações participantes foram convocadas a apresentar compromissos para redução de emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE), assim cada país teve a chance de elaborar metas compatíveis com suas capacidades, são as chamadas Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) (SOARES; CENAMO, 2018).

O primeiro setor a estabelecer metas mitigatórias foi o da aviação civil internacional, representado pela Organização da Aviação Civil Internacional – OACI (*International Civil Aviation Organization* - ICAO). Segundo a Associação Internacional de Transporte Aéreo (*International Air Transport Association* – IATA) (2018), o transporte aéreo é responsável por aproximadamente 2 % das emissões de CO_2 no mundo. Sendo assim, a ICAO criou o "Esquema de Redução e Compensação de Emissões da Aviação Internacional" (*Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation* – CORSIA), que é um mecanismo de mercado para viabilizar o alcance de suas metas de redução, que são: melhorar a eficiência do uso do combustível de aviação, em média, 1,5 % ao ano; estabilizar as emissões a partir de 2020 através da expansão neutra em carbono; e reduzir pela metade as emissões de carbono até 2050 em comparação com os níveis de 2005 (SOARES; CENAMO, 2018; VINHADO; SOUZA; GONÇALVES, 2019).

Dentre os esforços realizados, uma das formas para reduzir as emissões é por meio da substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis renováveis. O Brasil detém ampla experiência da utilização de biomassa para fins energéticos, além de um longo histórico em agregar a produção de biocombustível com a segurança alimentar e o desenvolvimento rural. Dessa forma, o país apresenta um cenário promissor de desenvolvimento tecnológico para a produção de combustíveis de aviação renováveis.

O Brasil é o maior consumidor de combustíveis de aviação da América Latina. Os produtos especificados para uso em aeronaves no país são o querosene de aviação (QAV), a gasolina de aviação e o querosene de aviação alternativo (QAV alternativo) (ANP, 2019). O querosene de aviação, também conhecido como Jet-A1 ou QAV, é um derivado de petróleo obtido por processos de refino como o

fracionamento por destilação atmosférica, contendo cadeias de 11 a 12 carbonos, sendo utilizado em motores movidos a turbina. O QAV alternativo é obtido a partir de fontes alternativas, como biomassa, gases residuais, resíduos sólidos, carvão e gás natural, produzido por processos específicos e bem definido. A especificação dos querosenes de aviação no Brasil é determinada pela Resolução ANP nº 778, de 5 de abril de 2019 (BRASIL, 2019).

Algumas tecnologias de processo, que convertem biomassa em substitutos de combustível de aviação de origem fóssil, estão disponíveis. Algumas em escala comercial ou pré-comercial, e outras ainda estão no estágio de pesquisa e desenvolvimento. Essas tecnologias são variadas e dependem fortemente do tipo de matéria-prima (WANG *et al.*, 2016). Um exemplo é o processo *alcohol-to-jet* (ATJ), que utiliza álcoois como metanol, etanol ou álcoois superiores para produzir o biocombustível de aviação através de uma série de reações: desidratação, oligomerização, hidrogenação e fracionamento (CHIARAMONTI *et al.*, 2014).

Reconhecendo o potencial da matriz energética brasileira em relação à produção do etanol, a produção de combustível de aviação por meio do processo ATJ é uma excelente oportunidade para diversificar a oferta de biocombustíveis no País. Sendo assim, este capítulo da tese se dedica a investigar a produção do biocombustível de aviação por meio do processo ATJ integrado a uma biorrefinaria de etanol.

4.2 OBJETIVOS

Os objetivos do estudo do processo de produção do biocombustível de aviação a partir de etanol, estão listados nas seções seguintes.

4.2.1 Objetivo Geral

Simular uma biorrefinaria de etanol de primeira geração integrada ao processo *alcohol-to-Jet*.

4.2.2 Objetivos Específicos

- Atualizar dados de simulações do processo *alcohol-to-jet*;
- Propor melhorias no fluxograma do processo;
- Simular uma unidade de produção de hidrogênio por meio de eletrólise microbiana utilizando resíduos da biorrefinaria.

4.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A produção de combustível de aviação a partir de etanol é uma excelente oportunidade para diversificar a oferta de biocombustíveis no país. Esta secção apresenta conceitos da biorrefinaria, aproveitamento da cana-de-açúcar e uma detalhada revisão sobre o processo ATJ.

4.3.1 Conceito de biorrefinaria

Biorrefinaria é uma estrutura que reúne processos de conversão de biomassa com a finalidade de transformar diferentes elementos biológicos (açúcar, amido, lipídios, celulose, hemicelulose e lignina) em produtos desejados, através de um arranjo de tecnologias e processos. O conceito de biorrefinaria é semelhante a uma refinaria de petróleo, onde a biomassa é utilizada de forma a se obter cadeias de valor equivalentes àquelas dos derivados de petróleo, mas com menor impacto no meio ambiente (EMBRAPA AGROENERGIA, 2011).

As biorrefinarias podem ser classificadas de acordo com o tipo de produto produzido, que podem ser energéticos (bioetanol, biodiesel e combustíveis sintéticos) ou não energéticos (materiais químicos, alimento, ração); com o tipo de biomassa que pode ser obtida através de culturas energéticas, alimentares e de resíduos agroindustriais, florestais e industriais; tipos de processo de conversão, que podem ser bioquímicos (fermentação e conversão enzimática), termoquímicos (pirólise e gaseificação), químicos (hidrólise acida, transesterificação, etc.) e mecânicos (fracionamento, pressão, etc.). Percebe-se que a classificação das biorrefinarias são variadas e a sobreposição dessas podem e devem ocorrer tendo em vista a maior diversidade possível (ALVIN *et al.*, 2014).

As biorrefinarias fazem parte da agenda de PD&I (pesquisa, desenvolvimento e inovação) da maioria dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, como o Brasil, impulsionando grandes quantias de recursos e esforços públicos e privados

direcionados ao aproveitamento integral da biomassa, para atribuir valor às cadeias produtivas e mitigar os impactos ambientais (EMBRAPA AGROENERGIA, 2011). Exemplos de biorrefinarias que funcionam efetivamente são as fábricas de óleo, rações, biodiesel e diversos outros derivados a partir da soja, bem como as usinas produtoras de açúcar, etanol e bioeletricidade a partir da cana-de-açúcar.

4.3.2 Biorrefinaria de cana-de-açúcar

O aproveitamento da cana-de-açúcar como insumo de uma biorrefinaria deve-se à sua capacidade em fornecer os seguintes materiais: açúcares – sacarose, glicose e xilose; polímeros naturais – celulose, hemicelulose e lignina presentes no bagaço, na palha e nas ponteiras; e vinhaça ou efluente líquido aquoso rico em matéria orgânica que tem sido utilizada tanto para geração de biogás quanto na fertirrigação do solo (VAZ JUNIOR, 2011). A partir desses materiais pode-se produzir o etanol biocombustível atualmente identificado de primeira (1G) e de segunda geração (2G).

O etanol de 1G e 2G têm a mesma composição físico-química, mas a diferença está na matéria-prima e no processo de produção. O etanol tradicional (1G) é produzido a partir do caldo ou melaço da cana-de-açúcar. Já o etanol 2G é feito a partir de açúcares extraídos da celulose da planta, presentes na palha e no bagaço de cana-de-açúcar, madeira, sorgo, entre outros (GRANBIO, 2019).

Neste trabalho foi considerada uma biorrefinaria de etanol 1G, cuja configuração da planta industrial é apresentada no próximo tópico.

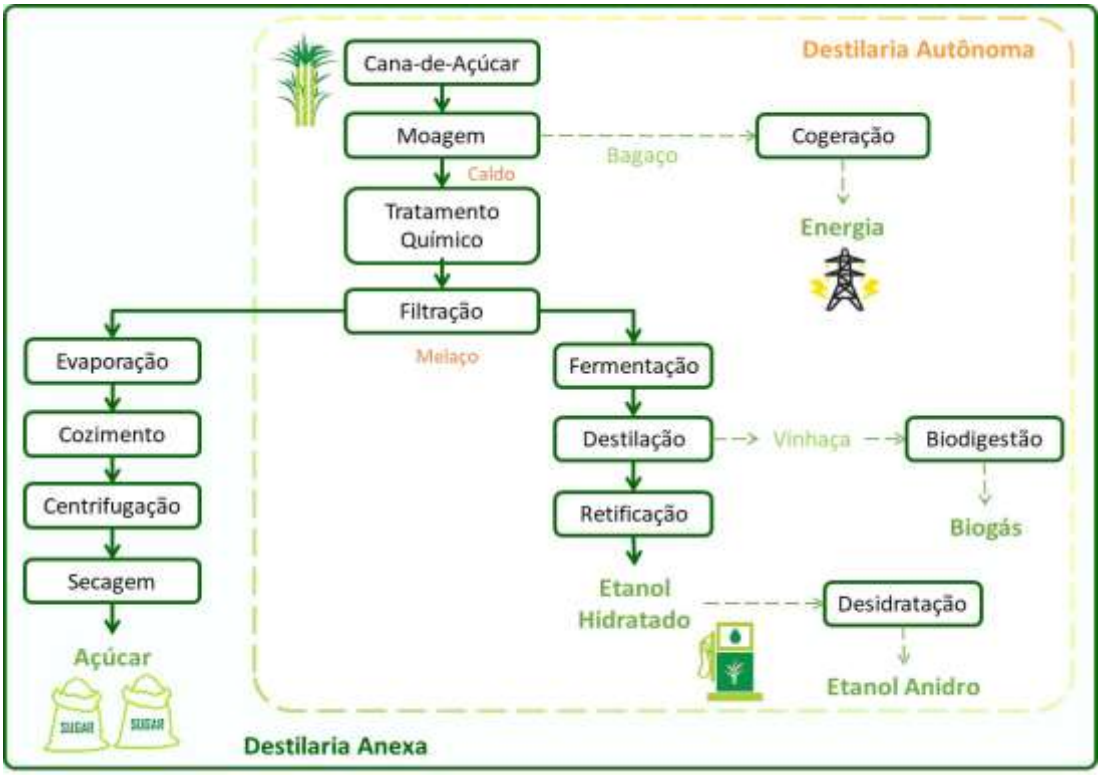
4.3.3 Biorrefinarias de primeira geração

O processamento de cana-de-açúcar ocorre em destilarias autônomas ou usinas de açúcar com destilarias anexas. Neste último, uma fração do caldo de cana é desviada para a produção de açúcar e a fração restante, juntamente com o melaço (solução impura de açúcares que permanece após a cristalização da sacarose), é usada para a produção de etanol. No cenário mais comum, as destilarias anexas operam usando metade do caldo de cana para a produção de açúcar e a outra metade,

mais o melaço do processo de produção de açúcar, é usado para a produção de bioetanol. Etanol anidro e hidratado pode ser produzido, sendo o primeiro empregado como aditivo à gasolina e o segundo como substituto do combustível para gasolina. As poucas plantas, que produzem apenas açúcar, vendem o melaço para outros usos industriais. A flexibilidade das plantas anexas para produzir mais etanol ou mais açúcar, dependendo da demanda do mercado, faz parte do motivo do sucesso da produção de bioetanol no Brasil (BONOMI *et al.*, 2016).

A biorrefinaria de cana-de-açúcar é energeticamente autossuficiente, com toda a energia térmica e elétrica necessária para o processo produzida em seu sistema combinado de calor e energia, usando bagaço como combustível (INEE, 2019). Também pode ser utilizada a palha da cana como combustível para aumentar a produção de energia. Um diagrama simplificado do processo de produção de açúcar, etanol e eletricidade da cana é ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma simplificado da produção de etanol, açúcar e eletricidade.



Fonte: O Autor (2022).

Esse arranjo é bastante comum e, durante décadas, representa o processo de produção. Apesar dos avanços tecnológicos, em termos de equipamentos modernos com melhores desempenhos energéticos, as principais operações foram mantidas e a pesquisa e o desenvolvimento são importantes para desenvolver e otimizar o processo de acordo com as necessidades atuais.

4.3.4 Conversão de etanol a combustível de aviação

O Brasil é o maior consumidor de combustíveis de aviação da América Latina. Os produtos especificados para uso em aeronaves no país são o querosene de aviação (QAV), a gasolina de aviação e o querosene de aviação alternativo (QAV alternativo) (ANP,2019).

Há diversos tipos de querosene de aviação comercializados no mundo. As diferenças se dão principalmente com relação ao ponto de congelamento e ao ponto de fulgor - havendo adequações do produto às questões de segurança e necessidades específicas, por exemplo, o uso militar. As exigências de segurança são fatores primordiais para a produção, controle e manuseio do QAV e da gasolina de

aviação, uma vez que desvios de qualidade podem resultar em acidentes aéreos (ANP, 2019).

O desenvolvimento e o uso do biocombustível de aviação em substituição ao combustível de aviação fóssil é uma das principais iniciativas para a redução dos impactos derivados das emissões de carbono pelas operações das companhias aéreas. Algumas tecnologias de conversão de biocombustíveis de aviação, seja nos estágios de pesquisa e desenvolvimento, demonstração ou comercial, estão descritas na literatura.

4.3.5 Tecnologias para produção do biocombustível de aviação

Algumas tecnologias de processo, que convertem biomassa em substitutos de combustível de aviação de origem fóssil, estão disponíveis. Algumas em escala comercial ou pré-comercial, e outras ainda estão no estágio de pesquisa e desenvolvimento. Essas tecnologias são variadas e dependem fortemente do tipo de matéria-prima (WANG *et al.*, 2016). O Laboratório Nacional do Departamento de Energia dos EUA (*National Renewable Energy Laboratory* - NREL), classifica essas tecnologias com base na matéria-prima utilizada em quatro categorias: *Alcohol-to-Jet* (ATJ), *Oil-to-Jet* (OTJ), *Gas-to-Jet* (GTJ) e *Sugar-to-Jet* (STJ), em que a tradução respectivamente significa a conversão de álcool, óleo, gás e açúcar em biocombustível de aviação.

Em relação à tecnologia OTJ as principais vias de conversão incluem os ésteres e ácidos graxos hidrogenados (*hydrogenated esters and fatty acids* - HEFA) e a hidrotermólise catalítica (*catalytic hydrothermolysis* - CH). As matérias-primas para HEFA são óleos vegetais, óleo de cozinha usado e gorduras animais. Enquanto as matérias-primas para CH são óleos de algas ou plantas oleaginosas (WEI *et al.*, 2019).

A conversão do tipo GTJ envolve a síntese de Fischer-Tropsch (FT) que é um processo para produzir combustíveis líquidos de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. Já a STJ utiliza açúcares para produzir combustíveis do tipo alcano diretamente por fermentação anaeróbica, e além da via bioquímica, o açúcar também pode ser convertido em combustível de aviação pela via termoquímica através de uma reforma da fase aquosa (WEI *et al.*, 2019).

O processo ATJ utiliza álcoois como metanol, etanol ou álcoois superiores para produzir o biocombustível de aviação através de uma série de reações: desidratação, oligomerização, hidrogenação e fracionamento (CHIARAMONTI *et al.*, 2014).

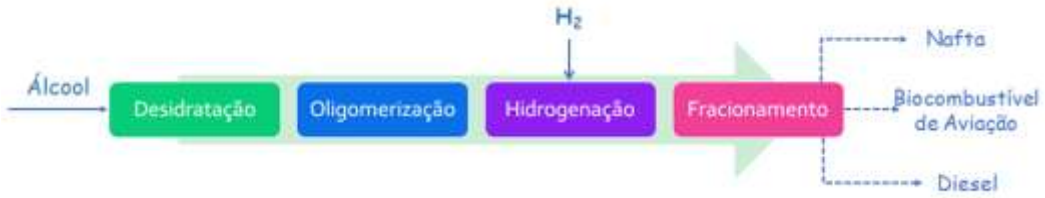
Atualmente, a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) reconhece cinco rotas de conversão (ASTM D7566-20a, 2020), são elas: ésteres e ácidos graxos hidrogenados (HEFA) do tipo querosene parafínico sintetizado (*Synthesized Paraffinic Kerosene* - SPK), que consiste em um combustível para aviação composto exclusivamente de hidrocarbonetos parafínicos (lineares, ramificados e cíclicos); Síntese de Fischer-Tropsch, FT-SPK e FT-SKA, este último representa a produção de combustíveis alternativos para aviação, com compostos parafínicos e aromáticos, denominados querosene parafínico sintético e aromáticos (*Synthesized Paraffinic Kerosene plus Aromatics* - SKA); *Alcohol-to-Jet* (ATJ-SPK), que converte isobutanol (e, potencialmente, outros álcoois) em hidrocarbonetos; e isoparafinas sintetizadas (*Synthesized Isoparaffins*, SIP-SPK), que produz moléculas semelhantes a combustível de aviação através da fermentação de carboidratos.

Reconhecendo o potencial da matriz energética brasileira em relação à produção do etanol, a produção de combustível de aviação por meio do processo ATJ é uma excelente oportunidade para diversificar a oferta de biocombustíveis no país.

4.3.6 *Alcohol-to-jet* (ATJ)

Na tecnologia ATJ, os hidrocarbonetos são produzidos a partir de álcoois e seu processo é realizado em quatro etapas. Na primeira etapa, o etanol é desidratado para gerar olefinas, depois as olefinas são oligomerizadas para formar alcenos de cadeia longa. Em seguida são hidrogenados para produzir hidrocarbonetos saturados e finalmente são fracionados para produzir o combustível de aviação, além de outros biocombustíveis. O diagrama simplificado do processo é apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Processo ATJ.



Fonte: O Autor (2022).

Uma revisão da literatura foi realizada para cada etapa e estão apresentadas nos próximos tópicos.

4.3.6.1 Desidratação do etanol a etileno

A desidratação do etanol a etileno tem sido comercialmente proposta nos últimos anos como uma alternativa sustentável em relação às fontes fósseis. O etileno é o composto orgânico mais produzido na indústria química por conta da grande demanda mundial por ser o precursor de polímeros e por estar presente na maioria dos plásticos ou produtos químicos surfactantes (FAN, DAI e WU, 2013; TRIPODI, BELOTTI e ROSSETTI, 2019).

A reação de desidratação do etanol a etileno é endotérmica e seu mecanismo considera uma reação simultânea em que ocorre a formação do dietil éter que é considerado um intermediário da reação, e ainda dependendo das condições de reação pode-se ocorrer a formação de acetaldeído e hidrogênio.

De acordo com Morschbaker (2009), a formação do dietiléter é favorecida nas temperaturas entre 150 e 300 °C, enquanto que a formação do etileno predomina no intervalo entre 320 e 500 °C. Outros subprodutos que podem ser formados por reações colaterais ou obtidos a partir de contaminantes do etanol são: ácido acético, acetato de etila, acetona, metanol, metano, etano, propano, propileno, butano, isômeros de butilenos, hidrocarbonetos com 5 carbonos ou mais, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

O processo da desidratação de etanol para produzir o etileno encontra-se bem desenvolvido e tem sido amplamente estudado na literatura. De acordo com Zhang e Yu (2013) e Wei *et al*. (2019) a desidratação do etanol tem sido explorada extensivamente com uma variedade de catalisadores, incluindo alumina, óxidos de metais de transição, sílica alumino fosfatos (SAPO), catalisador de zeólita H-ZSM-5 e catalisadores heteropoliácidos.

Phung *et al.* (2015) compararam alguns catalisadores comerciais de zeólita, alumina e sílica alumina para desidratação do etanol, e os resultados para as zeólitas-H apresentam maior rendimento de etileno (99,9 %) sob a temperatura de 573 K. Fan, Dai e Wu (2012) conseguiram desidratar bioetanol com 99,7 % de seletividade de etileno a 240 °C usando um catalisador HZSM-5 em escala nanométrica. Em um estudo mais recente, apresentado por Moon, Chae e Park (2019), foram mantidas a conversão de etanol e a seletividade de etileno em 90 % utilizando o mesmo catalisador em escala de laboratório e bancada.

A desidratação catalítica do bioetanol encontra-se em operação em muitos países. A Tabela 7 reúne as principais características dos processos industriais de desidratação de etanol a etileno.

Tabela 7 – Características industriais do processo de desidratação de etanol a etileno.

Companhia	**Reator**	**Catalisador**	**T (°C)**	**P (atm)**	**WHSV* (h^{-1})**	**Etanol (vol.%)**	**X/S** (%)**
Brasken	Adiabático (quatro camadas)	Al_2O_3 - Mg/SiO_2 (Syndol)	450	-	0,56	95	99/97
Sovay Indupa (Halcon/SD)	Adiabático	Syndol	200-400	5,9-6,4	0,33-0,43	95	99/97
Lummus	Adiabático	γ-Al_2O_3	400	0,66	-	49,75	99/95
Lummus	Leito fluidizado	γ-Al_2O_3	400	0,66	-	49,75	99,6/99,9
Petrobras	Cascata de reatores adiabáticos paralelos	Al-Si	300-440	0,84-7	0,03-0,7	-	99/98
China	Tubular	HZSM-5 (NKC-03A)	260	-	2,4	-	98/99

Fonte: Yakovleva *et al.*, 2016
*WHSV (*weight hourly space velocity*) é a velocidade espacial horária do peso de alimentação
**X/S é a razão entre a conversão do etanol e a seletividade ao etileno

A maioria dos processos de desidratação de etanol em etileno atualmente conhecidos emprega catalisadores de alumina e é realizada em um reator de leito fixo tubular ou adiabático.

A remoção do grupo hidroxila durante a desidratação intramolecular do etanol resulta na produção de água no interior do reator, que exige que os catalisadores de desidratação sejam tolerantes à água. Entretanto, o sistema de reação de oligomerização pode não ser tolerante à água e deve ser completamente removido do produto desidratado. Dependendo das temperaturas, pressões e desempenho do

projeto, uma combinação de destilação, separação líquido-líquido e peneiras moleculares podem ser usadas para remover a água (GELEYNSE *et al.*, 2018).

4.3.6.2 Oligomerização

Os etilenos produzidos na desidratação são enviados para um processo de oligomerização que também é realizado por via catalítica. Durante a oligomerização, as moléculas de cadeia curta são combinadas para formar moléculas de cadeia longa. No caso do processo ATJ, os alcenos C2 a C4 são convertidos em alcenos com um número de carbono entre 8 e 16 (PECHSTEIN *et al.*, 2018).

Levando em consideração o tipo de olefina produzida, o processo de oligomerização pode ser realizado com diferentes tipos de catalisadores e sob diferentes condições de operação. No caso da oligomerização do etileno, vários processos comerciais foram desenvolvidos: processo Ziegler de uma etapa da Chevron-Phillips, a reação ocorre a 200 °C e 250 bar e utiliza o catalisador em concentrações tão baixas que não é regenerado e nem reciclado, mas convertido em aluminato de sódio e descartado; processo Ziegler de duas etapas, a reação ocorre ente 90 – 100 °C e 100 bar e utiliza uma quantidade estequiométrica de catalisador, que é regenerado e reciclado após uso; processo *Shell Higher Olefins*, que utiliza um catalisador homogêneo de ligante de níquel / fósforo (Wang *et al.*, 2016).

Outros catalisadores são encontrados na literatura, como Babu *et al*. (2017) propuseram um processo integrado para a produção de olefinas da faixa de combustível de aviação a partir de etileno combinando dois processos, oligomerização de etileno sobre Ni-AlSBA-15 e co-oligomerização da mistura oligomérica sobre resina de troca iônica Amberlyst-35. O catalisador Ni-AlSBA-15 (1,9% em peso de Ni e Si / Al = 9) mostrou boa atividade catalítica, produzindo com mais de 99% de conversão de etileno e com distribuição C8 > C6 > C4 > C10+. Apresentou alta estabilidade a 200 °C e 10 bar a uma velocidade espacial horária de 0,375 h^{-1}. Posteriormente, a aplicação do catalisador Amberlyst-35 produziu cerca de 98% de olefinas líquidas da mistura oligomérica sintetizada, em que 42% correspondiam a olefinas C_{10+}.

Lee *et al.* (2018) utilizaram Ni / SIRAL-30 como catalisador heterogêneo para oligomerização de etileno. Os autores quase conseguiram uma conversão completa do etileno sob condições de 200 °C e 10 bar após 100 h. Obtiveram uma quantidade de produtos C_{10+} produzidos sobre SIRAL-30, com uma carga 4 % em peso de Ni,

significativamente maior que a produzida por Ni-AlSBA-15, que foi justificada devido à maior acidez superficial induzida por uma alta relação Al / Si.

Liu (2018) estudou a oligomerização catalítica de etileno sobre Ni/Al-HMS (sílica mesoporosa hexagonal modificada com alumínio ativada com níquel) que se mostrou eficiente para a oligomerização de etileno em olefinas superiores por meio de uma alimentação do reator de 90 % etanol e 10 % de água. Xu *et al.* (2018) estudaram a dimerização e oligomerização de etileno para 1-buteno e olefinas superiores utilizando um óxido de cobalto ativado por crômio no catalisador de carbono, que foi capaz de produzir 1-buteno com 53,5 a 82,4 % de seletividade total em conversões de etileno entre 8,9 e 31,5 % sem o uso de um co-catalisador.

Kwon *et al*. (2019) realizaram um estudo sobre oligomerização do etileno usando um reator de leito fixo em cascata em fluxo contínuo, carregado com catalisadores Ni/Siral-30 e H-ZSM-5 ao mesmo tempo. Essa combinação de catalisadores resultou na conversão de quase 100 %, a 250 ° C, com uma distribuição C10+ > C8 > C6 > C4.

Andrei *et al.* (2020) realizaram um estudo com foco na oligomerização do etileno diluído, realizado em pressão e temperatura moderadas. Para isso foi utilizado dois catalisadores, Ni-AlSiO$_2$ e Ni-AlSBA-15, avaliando o processo a 250 °C e 15 bar. O Ni-AlSiO$_2$ provou ser um catalisador eficiente para a conversão de etileno diluído (cerca de 17 % em volume) em hidrocarbonetos C_4 - C_8, com boa atividade e estabilidade.

Dependendo do tipo de catalisador utilizado podem ser produzidos, durante a oligomerização, alguns produtos adicionais, incluindo cadeias de carbono de número intermediário (C9 ou C11), olefinas cíclicas e até aromáticos. Essas reações colaterais podem ser benéficas para um esquema de conversão de ATJ, pois melhora a diversidade da composição do produto para alcançar uma curva de destilação mais suave ou para atender a outros requisitos do produto (GELEYNSE *et al.*, 2018).

4.3.6.3 Hidrogenação

Os oligômeros formados são convertidos em hidrocarbonetos saturados após o processo de hidrogenação. Como os alcenos são hidrocarbonetos insaturados, eles são instáveis e, portanto, indesejados no combustível de aviação. O gás hidrogênio é alimentado em excesso ao reator para garantir uma conversão quase completa de olefinas em parafinas. Além da reposição de hidrogênio, um sistema de reciclagem para o hidrogênio restante na corrente do produto pode ser alcançado com uma

separação gás/líquido e um compressor para retornar o gás reciclado à pressão da alimentação (GELEYNSE *et al.*, 2018; PECHSTEIN *et al.*, 2018).

Como a entalpia de dissociação é alta, esse processo geralmente requer catalisadores metálicos baseados em níquel, platina ou paládio, normalmente dispersos em carvão ativado. Em escala industrial, catalisadores de Raney-níquel são baratos e comuns, e o uso de uma autoclave garante as condições de processo adequadas. Para hidrogenação a alta pressão, cobre e cromito ou sulfeto de zinco, são utilizados com temperaturas variando entre 150 e 200 °C e pressões de 200 a 350 bar (PECHSTEIN *et al*., 2018).

Baners e Dismore (1990) depositaram a patente n° 3,493,491 sobre a mistura de frações hidrogenadas para fazer um combustível de jato. Os autores utilizaram uma hidrogenação em dois estágios, o primeiro a uma temperatura entre 120 – 455 °C e pressão entre 20 – 138 bar na presença de um catalisador de hidrodessulfuração, e em um segundo estágio a uma temperatura entre 93 – 455 °C, pressão entre 7 – 138 bar e na presença de um catalisador de platina.

Outra patente (n° USOO603751OA – 14 de março de 2000, inventores: Vicari, Walter e Dilling) cuja cessionária é a BASF, empresa química alemã, se refere a um processo para a hidrogenação em fase gasosa de olefinas. Foi utilizado um catalisador de níquel, na temperatura de 120 °C e pressão de 5 bar.

Nessa etapa do processo é necessário um suprimento de hidrogênio, que contribuirá com uma fonte adicional de custo de produção. Dependendo da natureza da biorrefinaria, pode-se comprar hidrogênio ou produzi-lo no local através de várias possibilidades, incluindo o uso de uma matéria-prima de biomassa (GELEYNSE *et al.*, 2018).

4.3.6.4 Fracionamento

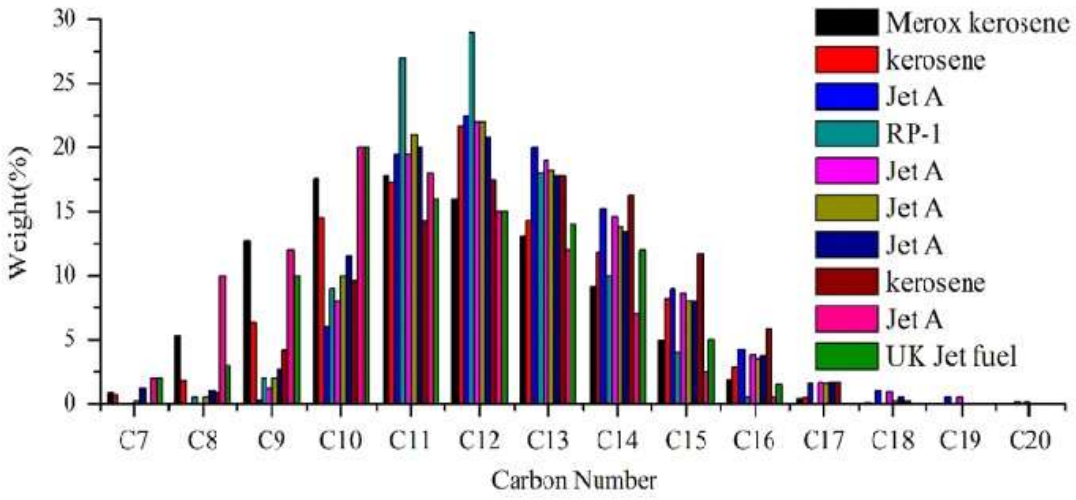
A última etapa do processo ATJ recebe os hidrocarbonetos renováveis produzidos na etapa de oligomerização após hidrogenação para o fracionamento. O combustível de aviação é produzido e também podem ser obtidos produtos de nafta, gasolina e diesel de origem renovável. Essa etapa é realizada em uma coluna de destilação clássica, na qual ocorre a separação das várias frações baseadas em seus diferentes pontos de ebulição e por condensação nos estágios correspondentes dentro da coluna.

Esse processo é a tecnologia básica de qualquer refinaria de petróleo bruto e em uso comercial em todo o mundo há décadas (PECHSTEIN *et al.*, 2017).

Embora o fracionamento permita um refinamento adicional do produto para atender às especificações, é importante aumentar o valor, garantindo que o produto seja recuperado como combustível de aviação e outros produtos comercializáveis – diesel e gasolina de origem renovável. O biocombustível de aviação deve se aproximar das características físico-químicas dos seus combustíveis derivados do petróleo, uma vez que o desempenho desse combustível está intimamente relacionado à sua composição química. Em geral, os hidrocarbonetos sintetizados têm composição química menos complicada do que os combustíveis de aviação convencionais que compreendem centenas de tipos de hidrocarbonetos (YANG *et al.*, 2018).

Os componentes do querosene podem ser classificados em sete grupos principais, incluindo parafinas, parafinas monociclo, parafinas bicíclicas, parafinas policíclicas, alquilbenzenos, cicloalquilbenzenos, naftalenos e outros aromáticos binucleares. Yang *et al.* (2016) apresentaram um estudo sobre a distribuição de carbono em combustíveis de aviação e organizou um gráfico com 10 tipos de querosenes que está apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Distribuição de carbono do combustível de aviação.



Fonte: Yang *et al.* (2016).

De acordo com Yang *et al.* (2016), os componentes parecem exibir uma distribuição normal centralizada em C12. Os pesos totais de C7 e abaixo de C7 estão abaixo de 2 % e os pesos de C17 – C20 estão abaixo de 3,275 %. C12 é especialmente abundante em querosene, com níveis de 15 a 29 %.

Para maiores informações sobre os parâmetros físico-químicos do combustível de aviação, deve-se consultar a Resolução ANP n° 778/2019, que estabelece as especificações dos querosenes de aviação fóssil, alternativo e suas misturas, bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializam esses produtos em território nacional.

4.3.7 Integração do processo ATJ a uma biorrefinaria

A principal vantagem de integrar novos processos em biorrefinarias é alavancar uma rota tecnológica promissora e iniciante com a disponibilidade de insumos materiais, energia e outras utilidades provenientes de uma planta consolidada e mais robusta. Alguns trabalhos disponíveis na literatura avaliam a integração de processos para produção do biocombustível de aviação, por meio de avaliação técnico-econômica realizada por Alves *et al.* (2016) e Santos *et al.* (2017) para usinas de cana-de-açúcar; Tao *et al.* (2017) para usinas que produzem etanol derivado de milho; Shen, Tao e Yang (2018) a partir de resíduos de lignina, e mais recentemente um estudo apresentado por Baral *et al.* (2019) para refinarias que utilizam biomassa de sorgo.

Embora essas alternativas de biorrefinaria não sejam atualmente comuns no Brasil, seu potencial deve ser avaliado de modo a fornecer informações precisas e quantitativas aos processos de tomada de decisão. No caso de uma usina de cana-de-açúcar, o etanol produzido é utilizado para abastecer uma planta do processo ATJ, para que esta possa alcançar melhor estabilidade operacional e desempenho econômico, além de reduzir os impactos ambientais.

Um estudo desse caso foi desenvolvido pelo Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioetanol (CTBE), em parceria com a Embraer SA e a The Boeing Company, a fim de avaliar a possibilidade e viabilidade da produção de biocombustível de aviação no contexto brasileiro, a partir de diferentes matérias-primas em biorrefinarias integradas com destilarias de etanol.

Klein *et al.* (2018) analisaram três rotas de produção de acordo com sua relevância em um contexto mundial e seu potencial de implantação em larga escala no Brasil: HEFA a partir dos óleos de palma, macaúba ou soja; FT baseada na gaseificação de frações lignocelulósicas da cana-de-açúcar ou eucalipto; e ATJ a partir de isobutanol ou etanol. As biorrefinarias foram simuladas utilizando o Aspen

Plus versão 8.6, e ainda foram avaliadas em termos de desempenho econômico e ambiental, utilizando a metodologia de análise de ciclo de vida.

As principais conclusões desse estudo indicaram que a mitigação das emissões de gases do efeito estufa no país é altamente dependente da matéria-prima, rota de produção do ATJ e localização da planta. Os cenários de FT tiveram os melhores resultados econômicos, enquanto que as biorrefinarias HEFA apresentaram os maiores volumes de produção do biocombustível de aviação devido ao processamento de óleo vegetal com alta eficiência. Já o emprego da tecnologia ATJ não apresentou resultados econômicos satisfatórios, sendo o rendimento geral do processo a principal razão para o fraco desempenho econômico. O processo ATJ converte insumos com um preço de mercado considerável (etanol hidratado e isobutanol hidratado) em hidrocarbonetos com baixa margem de lucro e baixo rendimento. Todas as biorrefinarias produziram biocombustíveis de aviação com baixo impacto nas mudanças climáticas - redução de pelo menos 70% em comparação ao combustível de aviação fóssil.

Mais especificamente sobre o processo ATJ, em relação ao insumo hidrogênio necessário para etapa de hidrogenação, Klein *et al.* (2018) utilizaram o método da eletrólise da água como unidade industrial de produção de hidrogênio justificando que esta seria a alternativa com impactos positivos de sustentabilidade, especialmente quando acoplados a energia renovável para operação. Outras formas de produção de hidrogênio como reforma de vapor de gás natural, metano ou gaseificação de matéria-prima fóssil não foram consideradas para evitar a necessidade de estabelecer as biorrefinarias próximas à rede de gás e manter uma baixa dependência de combustíveis fósseis.

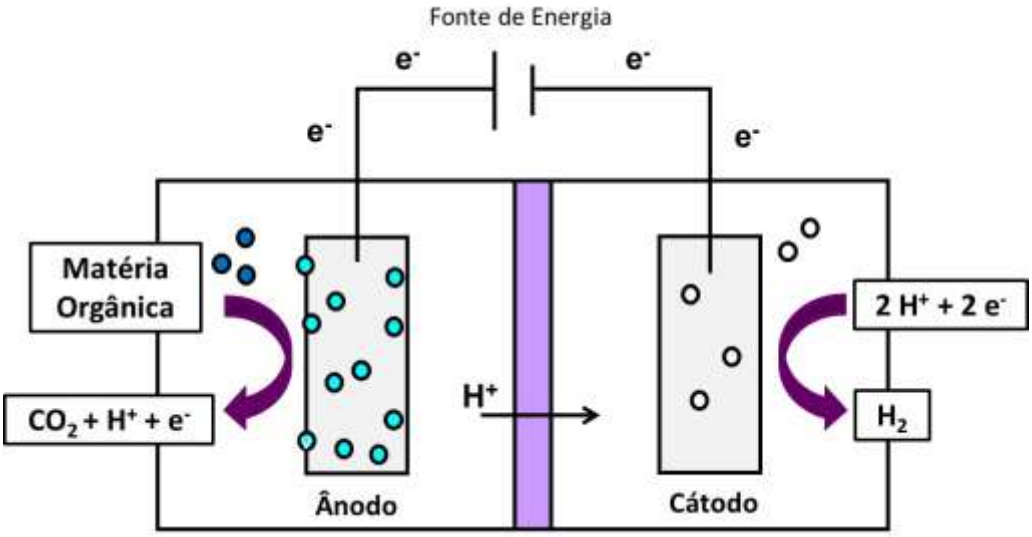
No entanto, existem alternativas de produção de hidrogênio, de forma sustentável, que não foram abordadas nesse trabalho e que pode ser uma inovação do ponto de vista tecnológico. Podem-se utilizar resíduos da própria biorrefinaria, como por exemplo, a vinhaça, e produzir hidrogênio por meio da gaseificação ou eletrólise microbiana.

4.3.8 Produção de hidrogênio por eletrólise microbiana

A eletrólise microbiana (EM) é uma célula eletroquímica, composta por um ânodo contendo um consórcio ou uma única espécie de microrganismos, um cátodo e uma membrana separando os dois eletrodos. As bactérias eletroquimicamente

ativas oxidam a matéria orgânica e geram CO_2, elétrons e prótons. As bactérias transferem os elétrons para o ânodo e os prótons são liberados para a solução. Os elétrons seguem para um cátodo e combinam-se com os prótons livres em solução (KADIER, *et al.*, 2016). A Figura 10 mostra um diagrama esquemático de uma célula de eletrólise microbiana.

Figura 10 – Célula de eletrólise microbiana.



Fonte: Adaptado Kadier *et al.* (2016)

Para produzir hidrogênio no cátodo a partir da combinação desses prótons e elétrons, os reatores necessitam de uma tensão fornecida externamente (≥ 0,2 V) sob condições de pH = 7, temperatura = 30 °C e pressão = 1 atm. No entanto, essas células requerem entrada de energia relativamente baixa (0,2–0,8 V) em comparação com a eletrólise típica da água (1,23–1,8 V) (KADIER, *et al.*, 2016).

Existem vários estudos da produção de hidrogênio por eletrólise microbiana a partir de diferentes substratos, como efluentes residuais domésticos (ESCAPA *et al.*, 2015; GIL-CARRERA *et al.*, 2013; HEIDRICH*et al.*, 2013), resíduos do processamento de batata e estrume leiteiro (CUSICK *et al.*, 2011), águas residuais de processamento industrial e de alimentos (KIELY *et al.*, 2011), efluentes de fermentação (WANG *et al.*, 2011, CHOOKAEW *et al.*, 2014; DHAR *et al.*, 2015; MAHMOUD *et al.*, 2014; MODESTRA *et al.*, 2015) e subprodutos da biorrefinaria lignocelulósica (THYGESEN *et al.*, 2011; REN *et al.*, 2013; LEWIS *et al.*, 2015; ZENG *et al.*, 2015; MARONE *et al.*, 2017).

Borole e Mielenz (2011) avaliaram o potencial de produção de hidrogênio em uma biorrefinaria lignocelulósica a base de milho projetada para produzir 265.000 m^3 de etanol por ano, estimando-se que 1260 – 7200 m^3/h de hidrogênio é gerado pela tecnologia de eletrólise microbiana. De acordo com os autores, a energia gerada pelo hidrogênio produzido é suficiente para atender 57% da demanda energética da destilação na biorrefinaria lignocelulósica. Isso indica que a tecnologia de EM apresenta um grande potencial tecnológico e oportunidade para otimização dos processos.

Um estudo relevante sobre a simulação de EM foi desenvolvido por Wilson (2017), que propôs um fluxograma de EM para produzir hidrogênio a partir do resíduo aquoso do processo de produção de bio-óleo via pirólise. O reator de EM foi modelado como um reator estequiométrico definindo-se temperatura de reação (86˚F), pressão (14,7 psia), estequiometria e conversão fracionária dos componentes orgânicos presentes na fração aquosa do bio-óleo. A conversão fracionária de cada substrato foi estabelecida em 45% (eficiência total), que é uma combinação da eficiência de três parâmetros de processo: biodegradabilidade (70%), a eficiência do ânodo (75%) e a eficiência de conversão do cátodo (85%). As eficiências foram parcialmente baseadas nos resultados obtidos experimentalmente por Borole e Lewis (2017) e Lewis *et al.* (2015). Os resultados desse estudo mostraram que a produção de hidrogênio a uma taxa de 1.723 lb/h foi obtida usando 19,5% do substrato da fase aquosa do bio-óleo, eliminando a necessidade de reforma de gás natural, anteriormente utilizado para produzir hidrogênio.

A literatura indica que a tecnologia de EM possui grande potencial em converter resíduos de biorrefinarias em energia, no entanto apresentam alguns desafios que precisam ser solucionados, como a diminuição do rendimento da produção de hidrogênio devido ao consumo de elétrons por outros metabolismos, interações e competições microbianas (LU e REN, 2016).

4.4 METODOLOGIA

O fluxograma do processo ATJ integrado em uma biorrefinaria 1G foi baseado no trabalho de Klein *et al.* (2018). Toda a simulação foi construída originalmente no

Aspen Plus V.8.6 e, neste trabalho, foram propostas melhorias no fluxograma do processo utilizando o Aspen Plus V.10.

4.4.1 Simulação da biorrefinaria

Foi considerada uma destilaria de base autônoma de etanol (1G) para integração da rota de biocombustível de aviação que apresenta as características mostradas na Tabela 8. Essa usina opera seus principais equipamentos durante a safra de cana-de-açúcar (200 dias), enquanto armazena bagaço e palha de cana para a operação da unidade de cogeração (CHP – *Combined heat and power*) durante todo o ano (330 dias). Foi considerado um processamento de 4 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano e produção de etanol hidratado (93%, m/m) e excedente de energia elétrica (EE).

Tabela 8 – Principais parâmetros da simulação de uma biorrefinaria autônoma 1G.

Parâmetro	**Especificação**
Capacidade de processamento de cana-de-açúcar	4 milhões de toneladas/ano
Operação de processo 1G	Safra (200 dias)
Principais produtos	Etanol hidratado (93 m/m %), eletricidade excedente
Uso de palha	50% de recuperação do campo
Sistema CHP	Caldeiras de 65 bar; 485 °C de vapor
Operação CHP	Todo o ano (330 dias)

Fonte: Klein *et al.* (2018).

A destilaria base 1G refere-se a uma planta moderna com caldeiras de alta pressão, consumo reduzido de vapor de processo e acionadores de moinho elétricos. Essa usina utilizou uma fração considerável de palha, ou seja, 50% da palha de cana produzida, para aumentar expressivamente a produção de energia elétrica em relação às usinas que não realizam essa operação. Uma fração do bagaço e da palha da cana-de-açúcar é armazenada durante a safra para ser utilizada na entressafra na unidade da cogeração para que o EE seja gerado durante todo o ano. Vale destacar que esta usina segue a configuração de uma nova usina de cana-de-açúcar, e seu desempenho se destaca em relação à usina média atual no Brasil (KLEIN *et al.*,2018).

Nesta simulação foi considerada uma produção de aproximadamente 430 mil m^3/ano de etanol hidratado com 93% (m/m) de pureza, que é utilizado como alimentação do processo ATJ. No anexo A é apresentado um fluxograma simplificado da simulação da biorrefinaria integrada ao processo ATJ.

4.4.2 Simulação do processo ATJ

O fluxograma do processo ATJ proposto por Klein *et al.* (2018) está disponível no Anexo B. A primeira etapa da conversão do etanol em biocombustível de aviação é o processo de desidratação, que produz principalmente etileno através da reação na Equação 8. Os parâmetros do processo foram baseados em Arvidsson (2011) e estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros do reator adiabático na desidratação do etanol.

Parâmetro	
Catalisador	Óxido de alumínio
Fluxo de massa/massa do catalisador (h^{-1})	0,5
Pressão (bar)	11,4
Injeção de vapor superaquecido (11,4 bar): etanol	1:1
Temperatura de entrada da alimentação (°C)	450
Conversão de etanol (%)	99,5

Fonte: Arvidsson (2011).

Durante a desidratação do etanol, também ocorre a formação de subprodutos – como dietileter, acetaldeído, propeno, butileno, etano, monóxido de carbono e dióxido de carbono – (Equações 9 a 15). Essas reações foram inseridas no reator e as seletividades utilizadas estão apresentadas na Tabela 10.

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O \quad (8)$$

$$2C_2H_5OH \rightarrow C_4H_{10}O + H_2O \quad (9)$$

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2 \quad (10)$$

$$2C_2H_5OH + 2H_2 \rightarrow 2C_2H_6 + 2H_2O \quad (11)$$

$$3C_2H_5OH \rightarrow 2C_3H_6 + 3H_2O \quad (12)$$

$$2C_2H_5OH \rightarrow C_4H_8 + 2H_2O \quad (13)$$

$$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2 \quad (14)$$

$$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CO_2 + CH_4 + 2H_2 \quad (15)$$

Tabela 10 – Seletividades para produtos de desidratação de etanol.

Reação	1	2	3	4	5	6	7	8
Seletividade (%)	98,80	0,05	0,20	0,27	0,06	0,50	0,007	0,11

Fonte: Arvidsson (2011).

Os gases são separados da fase líquida (principalmente água e etanol não reagido) e são enviados para reatores de oligomerização. Os parâmetros de processo para essa etapa foram baseados em Heveling *et al.* (1998) e estão organizados na Tabela 11. Uma estequiometria de reação genérica é apresentada na Equação 16.

Tabela 11 – Principais parâmetros para oligomerização de etileno

Parâmetro	
Catalisador	Sílica-alumina trocada por níquel (NiSA)
Fluxo de massa/massa do catalisador (h^{-1})	2
Pressão (bar)	35
Temperatura (°C)	120
Conversão de etileno (%)	99,3
Distribuição de produtos	C4 – 20%; C6 – 15%; C8 – 23%; C10 – 19%; C12 – 12%; C14 – 5%; >C16 – 6%

Fonte: Heveling *et al.* (1998).

$$nC_2H_4 \rightarrow C_{2n}H_{4n} \quad (16)$$

A hidrogenação da mistura de oligômeros resultante é realizada usando as condições do processo apresentadas na Tabela 12, com base em Gruber *et al.* (2013). Uma estequiometria de reação genérica é apresentada na Equação 17.

Tabela 12 – Principais parâmetros para hidrogenação de oligômeros.

Parâmetros	
Catalisador	0,5% Pd/Alumina
Fluxo de massa/massa do catalisador (h^{-1})	3
Pressão (psi H_2)	150
Temperatura (°C)	150
Excesso de hidrogênio (%)	10
Conversão (%)	>99%

Fonte: Gruber *et al.* (2013).

$$C_{2n}H_{4n} + H_2 \rightarrow C_{2n}H_{4n+2} \quad (17)$$

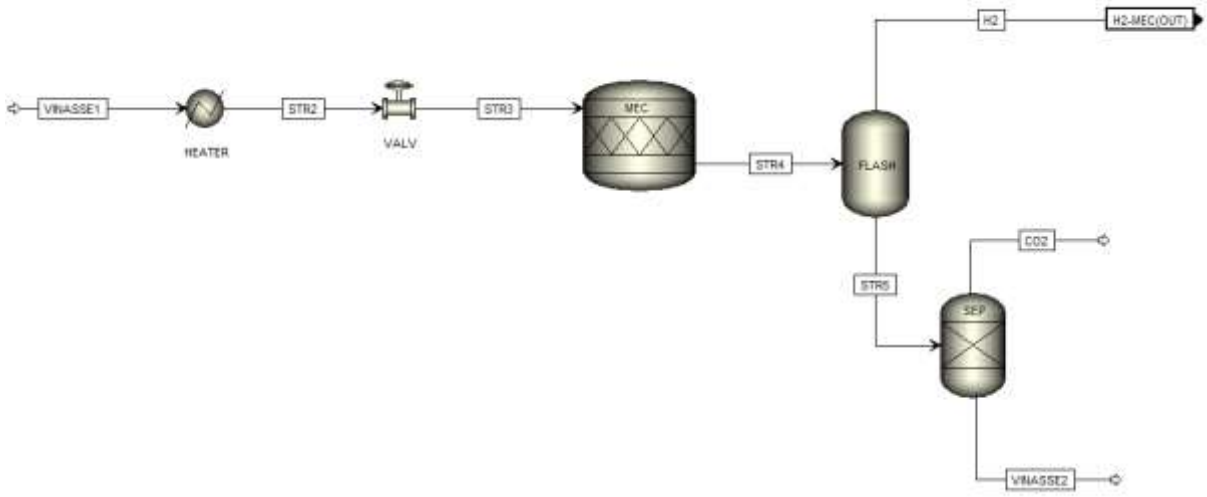
O fracionamento do produto foi realizado para obtenção dos diferentes tipos de combustível (combustível de aviação, nafta e diesel).

4.4.3 Simulação da eletrólise microbiana

O bloco referente ao processo de produção de hidrogênio para etapa de hidrogenação foi modificado. Klein *et al.* (2018) adotaram a eletrólise de água para produzir hidrogênio, enquanto que neste trabalho foi proposta a eletrólise microbiana (EM) a partir do resíduo da vinhaça.

A síntese do fluxograma de EM foi baseada na tese de Wilson (2017) e está apresentada na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma do processo de eletrólise microbiana.

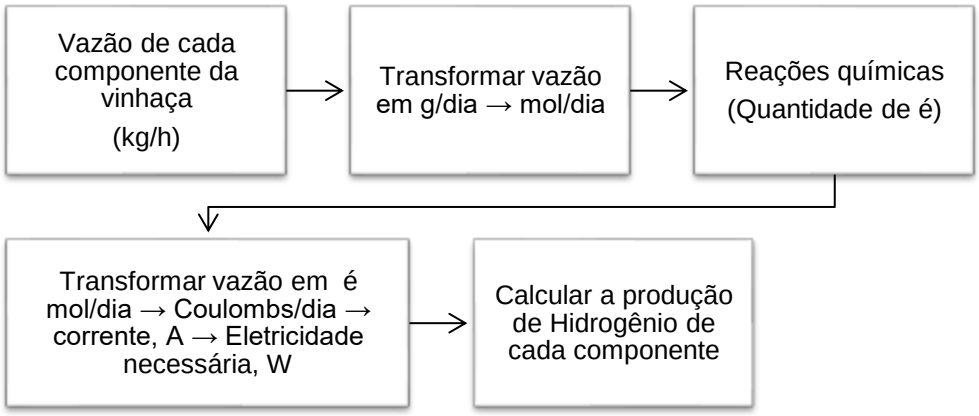


Fonte: O Autor (2022).

A corrente de vinhaça é resfriada de 102 para 37 °C e entra a 1 bar no reator (estequiométrico) de eletrólise microbiana que tem como produtos H_2, CO_2 e o restante de vinhaça não convertida. O hidrogênio é separado por meio de um Flash e o CO_2 é retirado da vinhaça remanescente por meio de um separador.

Antes de realizar a simulação, foi feita uma estimativa da quantidade de hidrogênio produzido e eletricidade necessária para a EM. O primeiro passo foi identificar os componentes orgânicos solúveis e a vazão de cada um deles na corrente da vinhaça, e depois os procedimentos indicados no fluxograma da Figura 12 foram executados.

Figura 12 – Procedimentos para calcular a vazão teórica e eletricidade necessária para produção de hidrogênio a partir de vinhaça.



Fonte: O Autor (2022).

Uma tabela em Excel foi elaborada para realização dos cálculos (Apêndice A). Foram considerados três parâmetros para eficiência do processo: biodegradabilidade (70%), a eficiência do ânodo (75%) e a eficiência de conversão do cátodo (85%). As eficiências são baseadas nos resultados obtidos experimentalmente por Borole e Lewis (2017) e Lewis *et al.* (2015).

A quantidade de hidrogênio produzido e a energia elétrica necessária foram calculadas com base nas reações químicas de cada componente da vinhaça, que estão balanceadas e organizadas na Tabela 13. Essas mesmas reações foram inseridas na simulação do reator estequiométrico.

Tabela 13 – Reações químicas envolvidas no processo de EM.

Componente	**Reação**
Ácido Acético	$C_2H_4O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow 2CO_2 + 4H_2$
Etanol	$C_2H_6O + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$
Glicose	$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$
Glicerol	$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$
Álcool Isoamílico	$C_5H_{12}O + 9H_2O \rightarrow 5CO_2 + 30H^+ + 30e^- \rightarrow 5CO_2 + 15H_2$
Isobutanol	$C_4H_{10}O + 7H_2O \rightarrow 4CO_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow 4CO_2 + 12H_2$
Ácido Trans-Aconítico	$C_6H_6O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 18H^+ + 18e^- \rightarrow 6CO_2 + 9H_2$

Fonte: O Autor (2022).

O hidrogênio produzido na EM foi utilizado conforme a necessidade da etapa de hidrogenação do processo ATJ por meio de sua reposição. Para calcular a quantidade correta de hidrogênio e eventuais excedentes de produção, foi preciso utilizar a ferramenta *Design Specs* no Aspen Plus. Essa ferramenta tem a função de iterar a sequência de cálculo da simulação através de uma faixa de valores fornecidos para uma variável independente, a fim de obter um resultado especificado para uma variável dependente (dentro de certa tolerância). Dessa forma é possível calcular automaticamente a quantidade de hidrogênio necessária para o processo e o seu excedente (respectivamente as correntes H2-MKUP e EXC-H2 no fluxograma do processo ATJ disponível no Apêndice D).

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atualização dos parâmetros da simulação ATJ, as modificações para melhoria de processos e os resultados obtidos estão discutidos nos itens a seguir.

4.5.1 Atualização de parâmetros da simulação ATJ

Foi realizada uma extensa revisão da literatura em busca de parâmetros para a configuração de duas etapas do processo ATJ – a desidratação do etanol a etileno e a oligomerização.

Com base na revisão realizada, a Tabela 14 apresenta os parâmetros encontrados para os trabalhos mais relevantes disponíveis na literatura em contraposição a proposta apresentada por Klein *et al.* (2018).

Observou-se uma grande variedade em relação aos tipos de catalisadores, e a escolha de um novo catalisador deverá ser feita de acordo com seus parâmetros de desempenho. Quanto a proporção etanol/água é preciso levar em consideração seu efeito sob o catalisador. Os catalisadores ácidos são facilmente desativados na presença de água, enquanto que nas zeólitas a adição de água dificulta a deposição de carbono e aumenta sua atividade. Já para os catalisadores a base de óxido, a presença de água exerce um efeito favorável sobre a seletividade. Essas informações levam a escolha de catalisadores do tipo zeólita ou óxido.

Quanto aos parâmetros temperatura e pressão, deve-se selecionar as referências que utilizem as condições mais brandas atendendo o parâmetro da conversão do etanol e seletividade que preferencialmente forneça valores superiores aos utilizados por Klein *et al.* (2018). Sobre a velocidade espacial (WHSV, h^{-1}), tem-se o exemplo que uma maior velocidade espacial diminui a conversão de etanol e a seletividade de etileno, de acordo com estudos realizados nos catalisadores TiO_2 / γ-Al_2O_3 e SAPO de Chen *et al.* (2007) e Chen *et al.* (2010), mas uma maior velocidade espacial aumentou a seletividade de etileno para La-HZSM-5 no estudo de Ouyang *et al.* (2009).

Tabela 14 – Comparação de parâmetros da desidratação de etanol a etileno Continua

Referência	Catalisador	Proporção etanol:água	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})	Conversão de Etanol (%)	Reações	Seletividade (%)
Klein et al. (2018)	Al_2O_3 – MgO/SiO_2	1:1	450	11,4	0,5	99,5	Etanol → H_2O + Etileno 2 Etanol → H_2O + Dietileter Etanol → H_2 + Acetaldeído 3 Etanol → 2 Propeno + 3 H_2O 2 Etanol → C_4H_8 + 2 H_2O Etanol → CO + CH_4 + H_2 Etanol + H_2O → CO_2 + CH_4 +2H_2 2 Etanol + 2H_2 → 2Etano + 2H_2O	98,8 0,052 0,2 0,27 0,06 0,5 0,007 0,11
Zhang, Wang, Yang (2008)	HZSM-5 zeolita modificados com P	1:0	300	1	3	97,9	Etanol → H_2O + Etileno 2 Etanol → H_2O + Dietileter	99,8 0,2
Varisli, Dogu, Dogu (2008)	Ácido Silicotungstico	12:13	250	-	2,9	100,0	Etanol → H_2O + Etileno	99,9
Ouyang et al. (2009)	Al_2O_3 - AlOOH	15:1	440	1	26	80,0	Etanol → H_2O + Etileno 2 Etanol → H_2O + Dietileter	94,44 1,82
Hu et al. (2010)	0.5%La-2%P HZSM-5	10:9	250	1	2	100,0	Etanol → H_2O + Etileno	99,9
Zhan et al. (2010)	0.5%La-2%P HZSM-5	1:1	240	1	2	100,0	Etanol → H_2O + Etileno	99,9
Wang, Luo, Xiao (2011)	Zeolita HZSM-5	4:5	230	1	1,6	99,5	Etanol → H_2O + Etileno	99,5
Ciftci et al. (2012)	Ácido Tungsfosfórico	1:0	300	-	2,9	100,0	Etanol → H_2O + Etileno	99,9

Fonte: O Autor (2022).

Tabela 14 – Comparação de parâmetros da desidratação de etanol a etileno Conclusão

Referência	Catalisador	Proporção etanol:água	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})	Conversão de Etanol (%)	Reações	Seletividade (%)
Sheng et al. (2014)	HZSM-5 zeólita com 0.4 mol L^{-1} NaOH	1:5	265	1	2,37	99,7	Etanol → H_2O + Etileno	99,6
Phung et al. (2014)	Al_2O_3	1:15	350	1	1.43	100,0	Etanol → H_2O + Etileno	100
Phung et al. (2015)	H-USY zeolita	1:15	300	1	1,43	96,0	Etanol → H_2O + Etileno	100
Phung e Busca (2015)	γ-Al_2O_3	1:15	350	1	1,43	99,7	Etanol → H_2O + Etileno	100
Wu e Wu (2017)	ZSM-5 dealuminada	19:1	220	1	2,5	98,5	Etanol → H_2O + Etileno	100
Kamsuwan e Jongsomjit (2018)	H-beta zeolita	1:0	400	1	22,9	99,0	Etanol → H_2O + Etileno	100

Fonte: O Autor (2022).

Em relação às reações envolvidas, observou-se que a maioria das referências considera a reação que converte etanol em etileno, no entanto as reações utilizadas por Klein *et al.* (2018) representam uma variedade de subprodutos que ocorrem paralelamente a reação principal. Essas reações paralelas são importantes para aproximar a simulação ao caso industrial, uma vez que a maioria dos artigos encontrados na literatura é fundamentada em experimentos laboratoriais.

Levando em consideração os parâmetros apresentados por Klein *et al.* (2018), em comparação aos outros trabalhos encontrados na literatura, pode-se dizer que foram encontradas melhores condições em relação a temperatura, pressão, seletividade e conversão. No entanto, nenhuma outra referência apresentou uma diversidade nas reações, limitando-se a reação do etileno como produto principal sem considerar outros subprodutos.

Sendo assim, foi mantida a modelagem proposta por Klein *et al.* (2018). Os autores levaram em consideração a modelagem realizada por Arvidsson e Lundin (2011), estes por sua vez, além dos parâmetros de operação do processo, utilizaram reações e seletividades de acordo com informações da Chematur AB (indústria de produtos químicos) e do trabalho de Kochar *et al.* (1981), que infelizmente não se encontra disponível nas plataformas digitais apesar de ser amplamente referenciado nos trabalhos sobre o tema.

A Tabela 15 apresenta os principais parâmetros usados no processo de oligomerização do etileno utilizados por Klein *et al.* (2018), comparando-o com outros trabalhos encontrados na literatura.

Tabela 15 – Comparação de parâmetros da oligomerização de etileno.

Referência	Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})	Conversão de etileno (%)	Distribuição dos produtos (%)		Composição específica para o combustível e aviação (%)	
Klein et al. (2018)	Sílica-alumina trocada por níquel (NiSA)	120	35	2	99,3	C4 C6 C8 C10 C12 C14 C16 C18	20 15 23 19 12 5 3,5 2,5	C8 C10 C12 C14 C16 Total - -	23 19 12 5 3,5 62,5 - -
Babu et al. (2017)	Ni-AlSBA-15 + *Amberlyst-35dry*	200	10	0,375	99,0	C4 C6 C8 C10+	4 14 33 35	C8 C10+ Total -	33 35 68 -
Lee et al. (2018)	Ni (4%)/SIRAL-30	200	10	0,375	100,0	C4 C6 C8 C10+	26 32 21 19	C8 C10+ Total -	21 19 40 -
Moon; Chae; Park (2018)	NiH-beta-NM	200	35	2,5	75,0	C4 C6 C8 C10+	5 6 6 83	C8 C10+ Total -	6 83 89 -
Kwon et al. (2019)	Ni / Siral-30 + H-ZSM-5A	250	10	0,375	100,0	C4 C6 C8 C10+	25 21 4 29	C8 C10+ Total -	4 29 33 -
Andrei et al. (2020)	Ni-$AlSiO_2$	250	15	1,1	80,0	C4 C6 C8	58 21 12	C8 Total -	12 12 -

Fonte: O Autor (2022).

Quanto maior for a distribuição de carbono após oligomerização, melhor será para o esquema de conversão do processo ATJ, pois melhora a diversidade da composição do produto, para alcançar uma curva de destilação mais suave ou para atender a outros requisitos do combustível. A fração desejada para o combustível de aviação compreende a faixa de carbono entre C8 – C16, levando isso em consideração, dentre as referências pesquisadas, encontra-se somente produtos com 8 e 10 carbonos. Klein *et al.* (2018) apresentaram uma ampla distribuição de carbono dos produtos (C4 – C18), cujos parâmetros foram baseados no trabalho de Heveling *et al.* (1998) que estudaram a oligomerização do etileno em produtos na faixa C4 – C20 sobre catalisadores heterogêneos de níquel, em um reator de leito fixo a baixa temperatura e alta pressão. Heveling *et al.* (1998) sintetizaram o catalisador por impregnação de Ni (II) em dois suportes de sílica (amorfa e mesoporosa), cujos experimentos foram realizados em escala laboratorial com um micro reator de leito fixo utilizando etileno de grau analítico como alimentação e os produtos da oligomerização foram caracterizados por meio de cromatografia a gás com detector de ionização em chama.

Então, com base na justificativa da composição final do combustível de aviação, novamente foram considerados os parâmetros apontados por Klein *et al.* (2018).

4.5.2 Proposta de modificação da planta a biorrefinaria

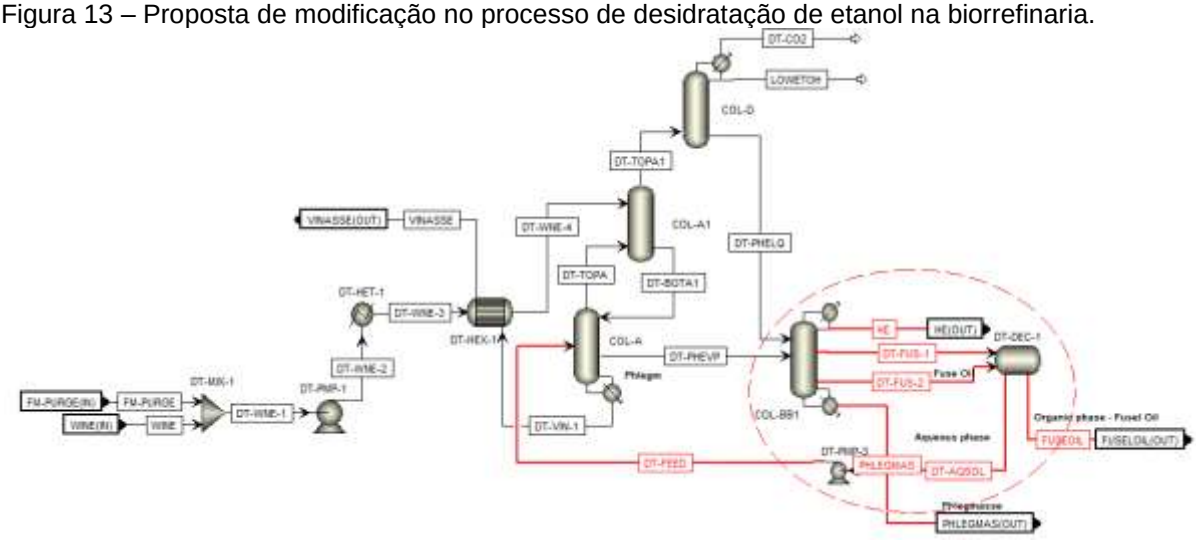
A simulação da biorrefinaria integrada proposta por Klein *et al*. (2018) utiliza o etanol hidratado a 93 % como alimentação do processo ATJ. Para produzir o etanol nessa concentração é necessário o uso de duas colunas de destilação, que são conhecidas como coluna A e coluna B.

A primeira etapa do processo ATJ acontece no reator de desidratação, que é alimentado por etanol e vapor de água, ou seja, na etapa de destilação é gasta energia para remover água do etanol até 93%, e, em seguida, essa mesma corrente é misturada com vapor de água. Logo, não parece fazer sentido expender esforços na coluna B de desidratação do processo da biorrefinaria.

Então, considerando que todo etanol produzido na destilação é destinado ao processo ATJ, foi feito um estudo para a eliminação da coluna B e modificação da alimentação do processo ATJ para a corrente de solução alcoólica resultante da coluna A.

A Figura 13 mostra a hierarquia da simulação do processo de desidratação de etanol que ocorre na biorrefinaria, proposta por Klein *et al*. (2018). Nessa figura também é apresentada a indicação da área que foi retirada da simulação do processo.

Figura 13 – Proposta de modificação no processo de desidratação de etanol na biorrefinaria.



Fonte: O Autor (2022).

A fim de justificar essa mudança no processo, foram comparadas as composições das correntes de entrada do reator de desidratação, apresentadas na Tabela 16. A simulação proposta por Klein *et al.* (2018) foi nomeada de caso base.

Tabela 16 – Comparação entre as correntes de alimentação do reator de desidratação do processo ATJ.

Componentes	**Corrente de entrada do reator no caso base (% massa)**	**Corrente de saída da coluna A de destilação (% massa)**
Etanol	47,8	48,9
Água	52,2	49,5
Álcool Isoamílico	-	1,2
Isobutanol	-	0,4

Fonte: O autor (2022).

Notou-se que há uma pequena variação entre o componente etanol e água, e a nova corrente apresenta a existência de outros álcoois (isoamílico e isobutanol), mas a sua presença e quantidade não são suficientes para prejudicar o catalisador da desidratação do processo ATJ.

A simulação ATJ modificada está disponível no Apêndice C, onde também é possível observar na hierarquia da desidratação a retirada da corrente de vapor de água que estava presente na simulação base.

4.5.3 Integração da eletrólise microbiana ao processo ATJ

O processo de obtenção de hidrogênio para etapa de hidrogenação do processo ATJ utilizado pelo caso base foi a eletrólise de água (Anexo D - Simulação ATJ por Klein *et al.* (2018): hierarquia do processo de eletrólise da água) e neste trabalho foi avaliado o processo de eletrólise microbiana (Apêndice D – Simulação ATJ modificada: hierarquia da eletrólise microbiana) utilizando como fonte a vinhaça, que é um resíduo do processo e normalmente é empregado como fertilizante na produção de cana-de-açúcar.

Em relação às correntes de entrada e saída de vinhaça do processo de EM, a Tabela 17 apresenta a vazão mássica dos componentes orgânicos solúveis da vinhaça que foram utilizados para produzir hidrogênio. Os componentes álcool isoamílico e isobutanol apresentaram pequenas vazões mássicas e, por este motivo, não estão apresentados na tabela.

Tabela 17 – Vazão mássica dos componentes orgânicos solúveis da vinhaça que entra e sai da eletrólise microbiana.

Componentes	**Vazão da Corrente de Vinhaça 1 (kg/h)**	**Vazão da Corrente de Vinhaça 2 (kg/h)**
Ácido Acético	387,250	214,435
Etanol	115,491	63,931
Glicose	141,319	78,255
Glicerol	3565,527	1974,411
Ácido Trans-Aconítico	3792,618	2100,162

Fonte: O Autor (2022).

Verifica-se que a vazão dos componentes foi diminuída em 44,6%, pois esse foi o percentual de conversão adotado para cada reação de acordo com os fatores de eficiência (70% para biodegradabilidade, 75% a eficiência do ânodo e 85% para eficiência de conversão do cátodo). Também foi observada a presença de hidrogênio (≈42 kg/h) e dióxido de carbono (≈349 kg/h) remanescentes na corrente de vinhaça 2.

Enquanto o processo do caso base necessita de 402 kg/h de hidrogênio, o processo de EM conseguiu produzir 462 kg/h, ou seja, após reposição, o processo ainda apresentou um excedente de 60 kg/h.

O consumo energético e o excedente de energia em relação à planta de biorrefinaria como um todo e integrado ao processo ATJ foram avaliados durante a simulação, apresentando os resultados mostrados na Tabela 18, tanto para o período de safra como o de entressafra. Foram feitas comparações do caso base com as modificações realizadas (remoção da coluna B e uso da EM para produção de H_2), que agora são nomeadas de cenário 1.

Tabela 18 – Consumo energético global do processo.

	Safra		**Entressafra**	
	Caso base	Cenário 1	Caso base	Cenário 1
Energia Consumida (W)	-57.187.440	-44.531.254	-30.806.968	-18.153.782
Excedente de Energia (W)	-66.345.255	-79.608.759	-66.246.671	-78.899.857

Fonte: O Autor (2022).

Observou-se que as modificações realizadas foram vantajosas do ponto de vista energético, pois houve uma diminuição de 22 e 41% da energia consumida, na safra e entressafra respectivamente, e o excedente de energia mostrou um aumento de 17 e 19% na mesma ordem.

Outra verificação foi feita em relação aos produtos produzidos no processo ATJ após fracionamento. A Tabela 19 apresenta o impacto dessas modificações sobre as vazões do bicombustível de aviação, nafta e diesel.

Tabela 19 – Produtos do processo ATJ após modificações no processo.

	Nafta	**Biocombustível de aviação**	**Diesel**

Vazão Mássica (kg/h)	Caso base	Cenário 1	Caso base	Cenário 1	Caso base	Cenário 1
Total	4599,51	4020,77	9848,36	10071,7	827,823	850,845
Principais Componentes						
Ácido Acético	-	0,002	-	*	-	*
CH_4	0,033	0,023	*	*	-	-
CO_2	0,006	1,869	*	*	-	*
Etanol	1,798	1,605	*	*	*	*
Água	0,615	2,258	*	*	*	*
Etileno	1,348	1,022	*	*	*	*
Dietil éter	4,498	3,760	*	*	*	*
Acetaldeído	12,655	10,265	*	*	*	*
Propeno	0,504	0,391	*	*	*	*
C_4H_8	2,336	1,791	*	*	*	*
Etano	0,851	0,649	*	*	*	*
CO	<0,001	<0,001	-	*	-	*
H_2	0,001	0,001	-	*	-	-
C_6H_{12}	8,147	7,183	<0,001	<0,001	*	*
C_8H_{16}	16,377	15,266	4,748	5,542	<0,001	<0,001
$C_{10}H_{20}$	<0,001	<0,001	18,711	18,710	0,002	0,003
$C_{12}H_{24}$	*	*	11,786	11,783	0,034	0,037
$C_{14}H_{28}$	*	*	4,647	4,619	0,278	0,306
$C_{16}H_{32}$	*	*	1,855	1,776	1,597	1,676
$C_{18}H_{36}$	*	*	0,522	0,518	1,938	1,942
C_4H_{10}	602,362	481,707	*	*	*	*
C_6H_{14}	1819,96	1631,790	0,027	0,030	*	*
C_8H_{18}	2128,000	1861,170	2294,910	2540,500	0,017	0,020
$C_{10}H_{22}$	0,014	0,011	3777,260	3777,200	0,652	0,704
$C_{12}H_{26}$	*	*	2371,990	2371,190	8,443	9,240
$C_{14}H_{30}$	*	*	921,745	914,869	68,424	75,300
$C_{16}H_{34}$	*	*	340,009	325,235	353,126	367,900
$C_{18}H_{38}$	*	*	100,157	99,751	393,312	393,719

Fonte: O Autor (2022).

*- Não existe, * Traços*.

Percebe-se que a composição dos produtos sofre pequenas variações, que não interferem na caracterização de cada corrente de destilado, e a vazão final dos produtos é maior em relação ao caso base, exceto pela corrente de nafta.

Sendo assim, as modificações propostas apresentaram melhorias em termos energéticos e mantiveram a qualidade dos produtos.

4.6 CONCLUSÕES

A integração do processo ATJ a uma biorrefinaria 1G foi estudada por meio do simulador Aspen Plus. Uma extensa revisão bibliográfica confirmou que os dados utilizados na modelagem proposta por Klein *et al.* (2018) estão atualizados e abrange os melhores parâmetros disponíveis na literatura.

Por meio de um estudo detalhado do processo foi possível propor melhorias no fluxograma que levou a remoção da coluna B no processo de destilação do etanol na biorrefinaria. Além dessa modificação, a proposta da eletrólise microbiana para produzir hidrogênio a partir de resíduos da própria biorrefinaria apresenta o aspecto de inovação desse processo, uma vez que ainda não existem propostas desta natureza na literatura. A simulação da EM resultou em um excedente de 15% de hidrogênio, que pode ser reaproveitado e integrado nos ciclos de calor e energia do próprio processo. As duas modificações propostas foram benéficas do ponto de vista energético, com diminuição de 22 e 41 % da energia consumida, na safra e entressafra respectivamente, e ainda foram mantidas as especificações de qualidade dos combustíveis produzidos.

5 HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE DIESEL VERDE

O uso do óleo de soja para produção de diesel verde foi estudado por meio do processo de hidrotratamento. Uma previsão das características de qualidade do diesel verde foi realizada de acordo com a legislação vigente. Ainda foram levados em consideração a composição do óleo de soja brasileiro e a etapa de craqueamento do processo, contribuindo com o desenvolvimento desse tema por meio da publicação dos resultados encontrados nessa seção (Cavalcanti *et al.*, 2022).

5.1 INTRODUÇÃO

Devido ao esgotamento de fontes não renováveis de energia, ao alto custo para extração de petróleo em camadas cada vez mais profundas e ao aumento da preocupação global com as mudanças climáticas, o setor de energia mundial inicia uma transição para um novo cenário, no qual as fontes renováveis conquistam mais espaço junto à matriz energética. Os combustíveis renováveis produzidos a partir de óleos vegetais são uma alternativa atraente aos combustíveis fósseis. Dentre as possibilidades de combustíveis alternativos compatíveis com o óleo diesel, destacam-se o biodiesel e o diesel renovável (diesel verde). Ambos são derivados da biomassa, mas são combustíveis diferentes e utilizam duas técnicas distintas para transformar o óleo vegetal em um produto com composição compatível com o diesel fóssil. O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos obtidos por transesterificação; o diesel verde é uma mistura de hidrocarbonetos lineares obtida a partir da hidrogenação de óleo vegetal (Souza *et al.*, 2022).

O biocombustível mais comum é o biodiesel. Embora o biodiesel seja biodegradável, não contenha moléculas de enxofre em sua composição e tenha propriedades lubrificantes aceitáveis, apresenta algumas limitações como combustível alternativo (Koul *et al*., 2021). O biodiesel é tecnicamente viável quando misturado ao diesel fóssil, mas não pode ser usado em sua forma pura para substituir o diesel fóssil devido a problemas técnicos em um motor. Além disso, o biodiesel apresenta baixo desempenho a frio e baixa estabilidade ao oxigênio (SONTHALIA e KUMAR, 2019; AMIN, 2019). Portanto, novas tecnologias estão sendo investigadas para a produção de um diesel alternativo como o hidrotratamento de óleos vegetais (AMIN, 2019; ZHANG *et al*., 2018). Estes óleos produzem combustíveis de alto índice de cetano a partir de matérias-primas de baixa qualidade, gerando produtos com alto

valor agregado e menor custo, quando comparados ao biodiesel (CREMONEZ *et al*., 2021).

O diesel verde, também conhecido como diesel renovável hidroprocessado (HRD) ou óleo vegetal hidrogenado (HVO) é produzido por hidrotratamento de triacilgliceróis em óleos vegetais com hidrogênio (NO, 2014). O hidrotratamento é um processo usado pelas refinarias de petróleo para remover contaminantes como enxofre, nitrogênio, anéis aromáticos condensados e metais. Nesse processo, a matéria-prima reage com o hidrogênio sob alta temperatura e pressão para alterar a composição química. No caso do diesel renovável, o hidrogênio é introduzido na matéria-prima na presença de um catalisador que remove o oxigênio, convertendo as moléculas de triglicerídeos em hidrocarbonetos parafínicos. Este processo consiste em três reações principais: hidrodesoxigenação (HDO), descarbonilação (DCN) e descarboxilação (DCX), para remover oxigênio; monóxido de carbono e água; e dióxido de carbono, respectivamente (SONTHALIA e KUMAR, 2019). Vários catalisadores têm sido estudados na literatura, tais como os de níquel-molibdênio, cobalto-molibdênio, paládio-carbono, platina-carbono, rutênio, suportado em materiais de alumina e zeólita (VERIANSYAH *et al*., 2012; MOHAMMAD *et al.*, 2013; SANTILLAN-JIMENEZ *et al.*, 2013) e esses processos ocorrem em condições de temperatura elevada, de aproximadamente 300 - 400 °C e alta pressão de cerca de 5-20 MPa (SNARE et al., 2008; DONNIS; EGEBERG; BLOM, 2009). Além de se obter um combustível quimicamente idêntico ao diesel à base de petróleo, esse processo tem o propano como subproduto. Por conta dessa semelhança, o diesel verde pode ser usado como um substituto *drop-in* em veículos, ou seja, sem necessidade de modificações no motor e, além disso, apresenta vantagens em relação ao diesel fóssil apresentando 85% menos emissões de gases de efeito estufa com baixo teor de enxofre e baixas emissões de NO_x, resultando em uma combustão mais limpa, excelentes propriedades de desempenho a frio e estabilidade oxidativa, elevado número de cetano e ponto de fulgor (NO, 2014; SINGH; SUBRAMANIAN; GARG, 2018).

Muitas empresas utilizam o hidrotratamento em suas plantas industriais para produção de diesel renovável como, por exemplo, Neste Oil (Finlândia), que usa o óleo de palma bruto, sebo (gorduras animais) e óleo de milho; Renewable Energy Group (EUA) que utiliza óleo de milho não comestível, óleo de cozinha usado, óleos vegetais residuais, gorduras animais, graxas e óleos vegetais; ENI (Itália) / Honeywell-

UOP (EUA), que processa óleo de palma, gorduras animais e óleo de cozinha usado; BP (Reino Unido), que usa matéria-prima de sebo; Cetane Energy (EUA), que usa óleos vegetais e resíduos (AMIN, 2019; ZHANG *et al.*, 2018). No Paraguai, o ECB group está construindo um complexo industrial de produção de biocombustíveis avançados (diesel verde, bioquerosene de aviação e nafta) com capacidade de produção de 20 mil barris por dia, a partir óleo de reflorestamento e de óleos e gorduras vegetais e animais (NEGÓCIOS SUSTENTÁVEIS, 2021). No Brasil, ainda não existem plantas industriais dedicadas à produção do diesel verde, no entanto, a estatal Petrobras realizou em 2020, testes de coprocessamento de 2 milhões de litros de óleo de soja, obtendo-se uma mistura contendo altos teores de diesel fóssil bruto (tipicamente 95%) e apenas 5% de óleo vegetal (CREMONEZ; TELEKEN; MEIER, 2021; ARANDA; TOKARSKI, 2021). Recentemente o marco regulatório sobre o diesel verde foi delimitado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio da resolução nº 842, de 14 de maio de 2021, onde estabelece a especificação do diesel verde, bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade. Dessa forma, acredita-se que dentro de poucos anos haverá avanços significativos na cadeia produtiva para o diesel verde no Brasil.

A principal matéria-prima brasileira para produção do diesel verde é o óleo de soja, sendo o Brasil o segundo maior país produtor mundial de soja depois dos Estados Unidos, com uma produção de 135,409 milhões de toneladas na safra 2020-2021 (EMBRAPA, 2021). Cremonez, Teleken e Meier (2021) realizaram um estudo sobre o potencial para produção de diesel verde a partir de matérias-primas alternativas disponíveis no Brasil, e seu potencial para complementar a produção de biodiesel ou ser um possível substituto do biodiesel, ao atingir condições de maior viabilidade técnico-econômica. No entanto, ainda não foi feita uma análise da produção de diesel verde para o óleo de soja brasileiro.

Nos últimos anos alguns estudos têm sido publicados sobre a modelagem e simulação, usando simuladores de processos comerciais como Aspen Plus, para o processamento do diesel verde a partir do hidrotratamento de óleos vegetais como os óleos de girassol, palma, rícino, milho, semente de algodão, bem como o de soja. (SILVA; ANDRADE, 2021; PLAZAS GONZÁLEZ *et al.*, 2018; KLEIN *et al.*, 2018). No entanto, poucos trabalhos investigaram o uso de óleo de soja brasileiro para produção de diesel renovável. Diante disso, como a composição da soja varia consideravelmente de acordo com as diferentes regiões geográficas no mundo, é

importante realizar um estudo para o caso da soja brasileira. Vale destacar que também não foram encontrados trabalhos na literatura que consideram o hidrocraqueamento após a hidrogenação do óleo vegetal. Esta etapa é importante para a obtenção de frações de hidrocarbonetos mais leves que proporcionarão ao produto final melhores propriedades de fluidez a baixas temperaturas, levando a uma melhor qualidade do combustível produzido.

Para suprir essa falta de informação sobre os processos de hidrotratamento de óleos vegetais incluindo a etapa de craqueamento e levando em consideração a composição de óleo de soja brasileiro, este capítulo da Tese considera esses aspectos para propor a simulação do processo de hitrotratamento de óleo de soja para produção de diesel verde.

5.2 OBJETIVOS

Os objetivos do estudo do processo hidrotratamento de óleo de soja para produção de diesel verde, estão listados nas seções seguintes.

5.2.1 Objetivo Geral

Simular o processo de hidrotratamento de óleo de soja para produzir diesel verde.

5.2.2 Objetivos Específicos

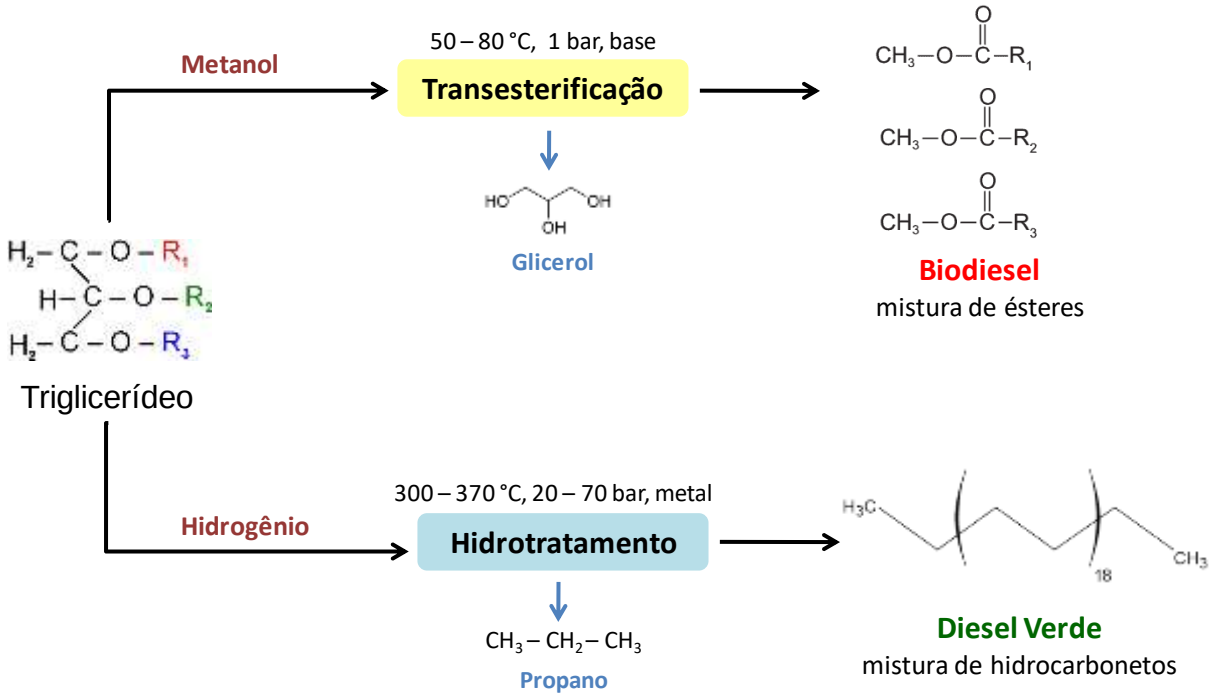
- Simular o processo de hidrotratamento de óleo de soja baseada na composição brasileira para produzir diesel verde;
- Realizar análises de sensibilidade para se obter uma melhor configuração da coluna de fracionamento, variando o número de estágios da coluna, estágio de alimentação e razão de refluxo, considerando o menor consumo energético do refervedor e a concentração das frações C10 - C18 recuperadas na corrente de diesel verde;
- Prever as propriedades físico-químicas simuladas (curva de destilação: ASTM D86, ponto de fulgor: ASTM D56 / D93, cetano número) utilizando o simulador

Aspen Plus e comparar com a legislação vigente para diesel verde (Resolução ANP nº 842/2021) e com dados encontrados na literatura.

5.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os combustíveis renováveis produzidos a partir de óleos vegetais são uma alternativa atraente aos combustíveis fósseis. Dentre as possibilidades de combustíveis alternativos compatíveis com o óleo diesel, destacam-se o biodiesel e o diesel renovável (diesel verde). Deve-se notar que o diesel verde e biodiesel não são o mesmo combustível. O biodiesel é um éster monoalquílico produzido via transesterificação, enquanto o diesel renovável é produzido por hidrotratamento de óleos vegetais para formar uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos de cadeia linear e ramificada com números de carbono típicos de C15 - C18 e quimicamente semelhante ao diesel de petróleo. A Figura 14 ilustra a diferença entre os biocombustíveis.

Figura 14 – Diferença entre diesel verde e biodiesel.



Fonte: O Autor (2022).

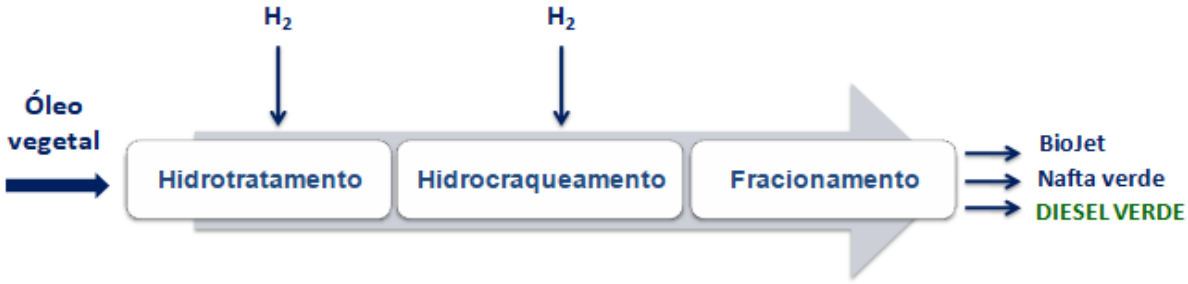
O diesel verde pode ser produzido a partir de várias fontes de biomassa, como lipídios (como óleos vegetais, gorduras animais, graxas e algas) e material celulósico (como resíduos de culturas, biomassa lenhosa e culturas energéticas dedicadas).

Algumas tecnologias para sua produção são o hidrotratamento, gaseificação, pirólise e outros processos bioquímicos e termoquímicos. O processo mais comum para produção de diesel verde é o hidrotratamento de óleo vegetal e /ou gordura vegetal, e é amplamente conhecido na literatura como processo HEFA.

5.3.1 Processo HEFA

O fluxograma do processo HEFA está apresentado na Figura 15. O processo é dividido em 3 etapas: hidrotratamento, hidrocraqueamento e fracionamento.

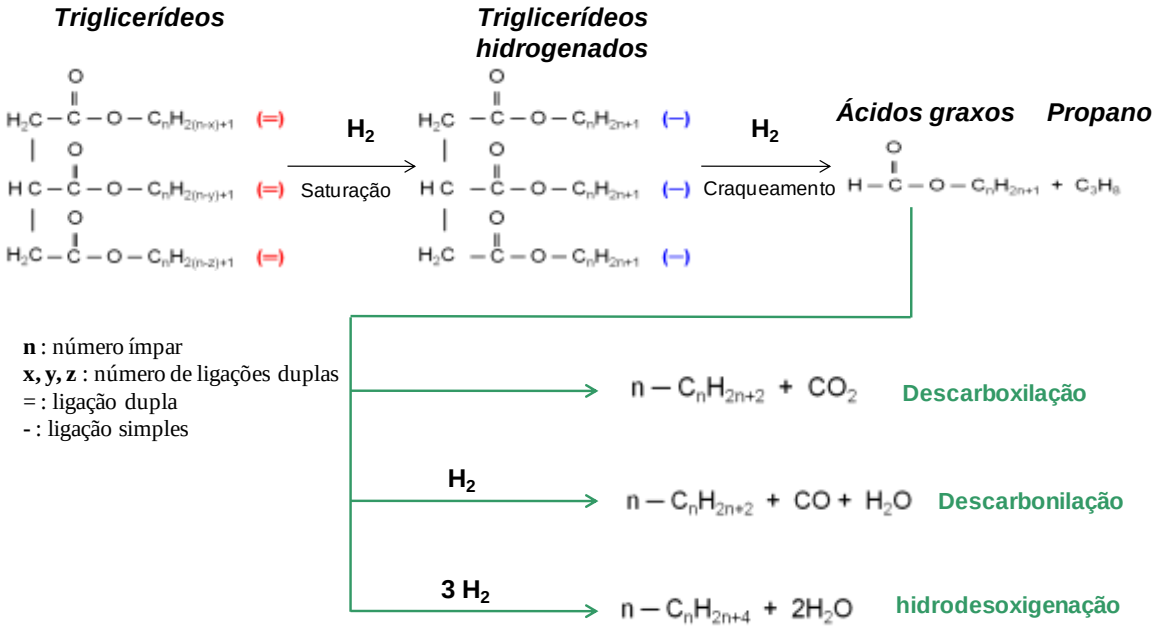
Figura 15 – Fluxograma geral do processo HEFA.



Fonte: O Autor (2022).

Na etapa de hidrotratamento são introduzidos em um reator o hidrogênio e a matéria-prima, na presença de um catalisador que remove o oxigênio, convertendo as moléculas de triglicerídeos em hidrocarbonetos parafínicos. Este processo envolve uma série de reações complexas que envolvem saturação, hidrogenação, descarboxilação (DCX), descarbonilação (DCN) e/ou hidrodesoxigenação (HDO) (Figura 16) (SONTHALIA E KUMAR, 2019).

Figura 16 - Reações dos triglicerídeos no hidrotratamento de óleos vegetais.



Fonte: Adaptado de Veriansyah *et al.*, 2012.

As primeiras reações consistem na hidrogenação e craqueamento dos triglicerídeos, cuja molécula contém três ramos que correspondem à distribuição dos ácidos graxos no óleo vegetal (soja). Em seguida os ácidos graxos saturados (AGS) são convertidos em alcanos por meio de uma combinação das reações de DCX, DCN e/ou HDO. Os alcanos produzidos por DCX e DCN contêm números ímpares de carbonos em suas cadeias. Na reação de DCX não é preciso usar hidrogênio, sendo os AGS convertidos em alcanos lineares e dióxido de carbono. Já na DCN os AGS reagem com o hidrogênio produzindo os alcanos lineares, monóxido de carbono e água. Na HDO são produzidos alcanos lineares com números pares, liberando água como subproduto da reação. Podem ocorrer outras reações como isomerização, ciclização e craqueamento, resultando em isoalcanos, aromáticos e hidrocarbonetos mais leves.

Vários catalisadores têm sido estudados na literatura, tais como níquel-molibdênio, cobalto-molibdênio, paládio-carbono, platina-carbono, rutênio, suportado em materiais de alumina e zeólita (VERIANSYAH *et al*., 2012; MOHAMMAD *et al.*, 2013; SANTILLAN-JIMENEZ *et al.*, 2013). Esses processos ocorrem em condições de temperatura elevada de aproximadamente 300 - 400 ° C e alta pressão de cerca de 5-20 MPa (SNARE et al., 2008; DONNIS; EGEBERG; BLOM, 2009).

Veriansyah*et al.* (2012) durante o hidrotratamento do óleo de soja, descobriram que os catalisadores NiMo (Níquel Molibdênio), CoMo (Cobalto Molibdênio) e Pt

(Platina) favorecem a rota de reação HDO, enquanto Ru (Rutênio), Ni (Níquel) e Pd (Paládio) favorecem a rota de reação DCX. A ordem da razão n-C17/n-C18 foi Ru/Al_2O_3 (39,6), Ni/SiO_2 -Al_2O_3 (29,3), Pd/γ -Al_2O_3 (11,9), NiMo/ γ -Al_2O_3 (2,49), CoMo/ γ -Al_2O_3 (2,16), Pt/ γ -Al_2O_3 (0,92).

Kiatkittipong *et al.* (2013) realizaram hidrotratamento de óleo de palma usando um níquel-molibdênio e Pd/C como catalisadores. Os autores observaram que o catalisador NiMo apresenta maior taxa de DCX/DCN do que a HDO, pois a razão C15 para C16 está na faixa de 4,8 e 5,8. No caso do catalisador Pd/C, com o aumento da temperatura, a reação de DCX/DCN desempenha um papel de destaque. No entanto, quando catalisadores monometálicos (como níquel com óxido de alumínio como catalisador de base) são usados durante o hidroprocessamento, apenas produtos de hidrocarbonetos de descarboxilação são produzidos (MORGAN *et al.*, 2010; SHI *et al.*, 2012), enquanto o molibdênio com óxido de alumínio como catalisador de base produz hidrocarbonetos principalmente através da rota HDO (PRIECEL *et al.*, 2011).

O óleo de palma foi hidroprocessado a uma temperatura de reação de 350 °C e pressão entre 1,5 e 3 MPa com um catalisador bimetálico por Guzman *et al.* (2010). Os autores verificaram que as relações de C17/C18 e C15/C16 diminuíram no líquido gerado com o aumento da pressão. Isso indica que em alta pressão as reações DCN e DCX são desfavoráveis. Krar *et al.* (2010) e Mikulec *et al.* (2010) encontraram resultados semelhantes, mas com óleo vegetal diferente, confirmando assim que as reações HDO, DCN e DCX são independentes da matéria-prima utilizada.

Os hidrocarbonetos de cadeia linear formados após o hidrotratamento possuem um alto valor de índice de cetano, mas seu ponto de fusão, ponto de fluidez e o ponto de obstrução do filtro a frio também são altos, o que dificulta o seu uso como combustível em climas frios (WALENDZIEWSKI *et al*., 2009; SIMACEK *et al.*, 2010). O hidrocraqueamento/isomerização do combustível, ou seja, a transformação das n-parafinas em isoparafinas pode melhorar essas propriedades (AL-SABAWI, 2012).

Bezergianni*et al.* (2010) usaram um catalisador comercial de hidrotratamento de NiMo e variaram a temperatura da reação para avaliar seu efeito na isomerização. Os autores observaram que, ao aumentar a temperatura, a porcentagem de n-parafinas diminui enquanto a de isoparafinas aumenta. A parafina mais alta é encontrada a 398 °C (36% em peso) e a mais baixa a 330 °C (5,6% em peso), isso leva a um aumento nas propriedades de fluxo a frio, mas a uma diminuição no número de cetano.

Yang *et al.* (2013) estudaram a razão iso/n-parafina variando a temperatura, observando o aumento da razão iso/n-C16 e iso/n-C17 e diminuição da razão iso/n-C15 e iso/n-C18 com o aumento da temperatura. Gong *et al.* (2012) também observaram resultados semelhantes.

Após a etapa de hidrocraqueamento, os hidrocarbonetos são enviados para uma coluna de destilação, semelhante à indústria do petróleo, na qual é produzido o diesel verde e outros biocombustíveis.

As plantas comerciais para a produção de diesel renovável foram instaladas em todo o mundo. Atualmente, mais de 5,5 bilhões de litros de diesel renovável são produzidos globalmente, com previsão de que cresça até 13 bilhões de litros em 2024.

A Neste, uma empresa de refino de petróleo com sede na Finlândia, está atualmente dominando a produção de diesel renovável. É o maior produtor mundial e opera quatro instalações, duas na Finlândia, uma em Roterdã e outra em Cingapura. Empresas de petróleo e gás, como ENI e Total, também produzem uma quantidade significativa de diesel renovável e empregam tecnologias como Ecofining™ (tecnologia proprietária da ENI), Vegan® (tecnologia da Axens), entre outras. As empresas que empregam o processo de hidrotratamento HydroFlex™ da HaldorTopsoe são UPM e Preem. A Diamond Green Diesel, uma *joint venture* entre a Diamond Alternative Energy LLC (uma subsidiária da Valero Energy Corporation) e a Darling Ingredients Inc., também emprega o processo Ecofining™ e é a maior produtora dos EUA. Uma lista de produtores de diesel renovável, seus produtos, capacidades de produção e tecnologias são ilustradas na Tabela 20.

Tabela 20 - Plantas comerciais para produção de diesel renovável no mundo.

Empresa	**Produto**	**Capacidade de produção por ano (Milhões de Toneladas)**	**Tecnologia / Processo**	**Localização da planta**
REG	Renewable diesel	0,2	Bio-Synfining	EUA
ENI	Green diesel	0,5 a 1	Ecofining^{TM} process	Itália
Diamond Green Diesel	Renewable diesel	0,4	Ecofining^{TM} process	EUA

UPM	BioVemo renewable diesel	0,1	HydroFlex ™	Finlândia
Preem	Preem evolution diesel	Não disponível	HydroFlex ™	Suécia
Cetane	Renewable diesel	Não disponível	Hidrotratamento	USA
Neste	Neste MY renewable diesel	2,6	Processo NEXBTL	Finlândia, Holanda, Cingapura
Total	Renewable diesel	0,5	Vegan@ technology by Axens	França

Fonte: Zhang *et al.* (2018).

Recentemente o marco regulatório sobre o diesel verde foi delimitado pela agência nacional do petróleo (ANP) por meio da resolução nº 842, de 14 de maio de 2021, onde estabelece a especificação do diesel verde, bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade.

5.3.2 Simulações do hidrotratamento de óleos vegetais

Nos últimos anos, alguns trabalhos de modelagem e simulação foram publicados, utilizando simuladores de processos comerciais como o Aspen Plus, para o processamento de diesel verde a partir do hidrotratamento de óleos vegetais.

Hamelinck*et al.* (2004) estudaram a produção de diesel verde por meio do processo de Fischer-Tropsch (FT). Os autores construíram um modelo dinâmico no simulador Aspen Plus e avaliaram o custo de investimento e eficiência elétrica da planta. Perez-Cisneiros *et al.* (2017) desenvolveram um processo de destilação reativa (DR) para o hidrotratamento (HDT) de óleos vegetais e petrodiesel sulfurado para produzir diesel de origem fóssil com uma fração de diesel renovável. Os autores utilizaram o Aspen Plus para simular um processo combinado de HDT e HDS (hidrodessulfurização). Torres-Ortega *et al.* (2017) apresentaram uma superestrutura como um problema de programação não linear inteira mista (MINLP) codificado em GAMS 24.4.6 para otimizar a produção integrada de biodiesel e diesel verde. Os autores usaram o Aspen plus para simulação, e óleo de alga, óleo de pinhão-manso e óleo residual de cozinha para produzir o diesel verde por meio de hidrogenação. Gutiérrez-Antonio*et al.* (2018) modelaram e simularam no Aspen Plus o hidroprocessamento do óleo de micro-alga para produzir combustível de aviação

renovável, e também produziram uma fração de diesel verde, mas vale ressaltar que o foco do processo foi para o combustível de aviação.

Silva e Andrade (2021) estudaram a hidrogenação de diversos óleos vegetais, como girassol, soja, palma, oliva, milho e algodão. Plazas-Gonzalez, Guerrero-Fajardo e Sodré (2018) apresentaram um modelo de hidrotratamento de óleo de palma para produção de diesel verde. Mederos Nieto *et al.* (2019) estudaram as vantagens e desvantagens do processamento de ésteres de óleo de mamona bruto e metílico. Plazas-Gonzalez, Guerrero-Fajardo e Sodré (2018) apresentaram um modelo de simulação do hidrotratamento de componentes de óleo de palma para a produção de diesel verde. As reações foram modeladas em um reator de equilíbrio usando Aspen Software Plus® 7.3, na presença de catalisador $NiMo/Al_2O_3$, investigando a influência da pressão do reator, temperatura e razão molar H_2/óleo. Os resultados mostraram que as condições otimizadas foram obtidas com uma pressão média de 30 bar a 60 bar, uma temperatura entre 300 e 400 °C e uma razão molar H_2/óleo de 20:1. No sistema de separação, as condições de operação adotadas foram 40 bar e 200 °C na primeira coluna e 1,013 bar e 60 °C na segunda coluna, resultando em 97% de pureza do diesel verde, com altos níveis de produção de n-C18 e n -C16. Mederos-Nieto *et al.* (2018) simularam o hidrotratamento de óleo vegetal em Aspen Plus® v10 com duas matérias-primas diferentes da mesma planta: óleo de mamona bruto (RCO) e ésteres metílicos de óleo de mamona (COME). Este processo foi simulado com dois reatores estequiométricos em série e os parâmetros da reação foram obtidos da literatura. Os hidrocarbonetos C18 e C20 representaram mais de 71% do total de n-alcanos do produto principal (C17 – C20) de triglicerídeos e ésteres metílicos, e o rendimento de hidrocarbonetos C18 foi 2,5 vezes o rendimento de hidrocarbonetos C17. Isso indica que a via de hidrodesoxigenação foi preferida à via de descarboxilação/descarbonilação.

Poucos estudos investigaram o uso do óleo de soja para a produção de diesel renovável. Silva e Andrade (2021) propuseram um modelo para a desoxigenação de componentes de diversos óleos vegetais, incluindo óleo de soja, para a produção de diesel renovável. Os autores simularam um reator de leito fixo com base em dados cinéticos rigorosos usando o software Aspen Plus V8.8, que resultou em uma conversão acima de 96% para todos os óleos analisados e uma razão molar H_2/óleo de 2,5/1. Observou-se que o tipo e o número de hidrocarbonetos convertidos estavam relacionados principalmente à composição inicial do óleo vegetal utilizado como

matéria-prima. Todas as reações foram consideradas completas e Pd/C foi utilizado como catalisador, considerando 0,5 g de catalisador e 0,5 g de sílica.

Klein *et al.* (2018) compararam diferentes rotas para a produção de combustível de aviação renovável, entre elas o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos. Dentre os óleos vegetais utilizados, os autores utilizaram uma composição que inclui óleo de soja produzido no Brasil. Os autores simularam um processo com um rendimento global de hidrocarbonetos em duas etapas de cerca de 80% de óleo de soja, usando 37,7 kg de H_2 por tonelada de óleo. Dentre as rotas estudadas pelos autores, a produção de diesel verde não foi discutida, pois o foco do artigo era a viabilidade ambiental e econômica de diferentes processos de produção de biocombustível de aviação.

Sendo assim, não foram encontrados estudos publicados sobre a simulação de um processo de hidrotratamento utilizando óleo de soja brasileiro com foco na produção de diesel verde considerando a qualidade do produto final ou comparando as propriedades físico-químicas do diesel verde com o diesel fóssil. Essa análise é importante, então, do ponto de vista industrial, para verificar a viabilidade da soja brasileira para a produção de diesel verde. Klein *et al.* (2018) e Silva e Andrade (2021) apresentam fluxogramas de processo, mas sem considerar a etapa de hidrocraqueamento que sucede a etapa de hidrogenação do óleo vegetal. Esta etapa é importante para a obtenção de frações de hidrocarbonetos mais leves que proporcionarão melhores propriedades de fluidez a baixas temperaturas, levando a uma melhor qualidade do combustível produzido.

5.3.3 Propriedades físico-químicas do diesel verde

O diesel verde é quimicamente equivalente ao diesel à base de petróleo e, por conta dessa semelhança, ele pode ser usado como um substituto *drop-in* em veículos, ou seja, sem necessidade de modificações no motor. Além disso, apresenta vantagens em relação ao diesel fóssil apresentando 85% menos emissões de gases de efeito estufa com baixo teor de enxofre e baixas emissões de NO_x resultando em uma combustão mais limpa, excelentes propriedades de desempenho a frio e estabilidade oxidativa, elevado número de cetano e ponto de fulgor (NO, 2014; SINGH; SUBRAMANIAN; GARG, 2018).

O diesel verde é composto principalmente de hidrocarbonetos parafínicos e é livre de aromáticos, oxigênio e enxofre. Como resultado, este combustível parafínico possui maior número de cetano e maior poder calorífico quando comparado ao biodiesel. Outra vantagem é que o hidroprocessamento catalítico não deixa subprodutos, ao contrário do biodiesel que é acompanhado de glicerina (BEZERGIANNI; DIMITRIADIS, 2013).

Koul, Kumar e Singh (2019) apresentaram uma revisão sobre a produção e as propriedades físico-químicas do diesel renovável em comparação ao biodiesel. Os autores verificaram que o diesel verde apresentou propriedades superiores em relação ao biodiesel e que a tecnologia de hidroprocessamento parece ser mais benéfica do que a tecnologia de transesterificação do biodiesel, pois não produz subprodutos e pode ser utilizada na infraestrutura existente das refinarias sem a necessidade de novos investimentos.

Singh, Subramanian e Garg (2018) realizaram uma revisão abrangente sobre as características de combustão, desempenho e emissões de um motor por ignição por compressão utilizando o diesel verde. Os autores chegaram à conclusão de que o diesel verde pode ser desenvolvido como um combustível sustentável e tem grande potencial para reduzir simultaneamente NOx e materiais particulados de um motor, caso os parâmetros de injeção de combustível sejam otimizados.

Recentemente, o marco regulatório sobre o diesel verde foi delimitado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio da resolução nº 842, de 14 de maio de 2021, onde estabelece a especificação do diesel verde, bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade. Os parâmetros avaliados neste trabalho foram a curva de destilação (ASTM D86), ponto de fulgor (ASTM D56 / D93) e o número de cetano (ASTM D613).

As características de destilação dos hidrocarbonetos têm um efeito importante sobre a segurança e desempenho do combustível. A faixa de ebulição fornece informações sobre a composição, propriedades e o comportamento do combustível durante o armazenamento e uso. A volatilidade é o principal determinante da tendência de uma mistura de hidrocarbonetos em produzir vapores potencialmente explosivos. Os limites de destilação são frequentemente incluídos nas especificações do produto de petróleo, em acordos de contratos comerciais, aplicações de refinaria / controle de processo e para conformidade com as regras regulatórias (ASTM D86).

No caso do diesel verde, as temperaturas de 10, 50 e 95% de volume recuperado na destilação são reguladas pela legislação brasileira. A temperatura em 10% em volume recuperado está relacionada com a facilidade de partida do motor, em 50% de volume é avaliada a característica de aquecimento e a temperatura dos 95% faz inferência à dificuldade de vaporização, formação de resíduos e emissão de particulados.

O ponto de fulgor mede a tendência da amostra de formar uma mistura inflamável com o ar sob condições controladas de laboratório. Ele dá uma clareza sobre a volatilidade e inflamabilidade do combustível (ASTM D56, ASTM D93). O ponto de fulgor do combustível é muito importante para segurança e transporte do combustível. Quanto mais baixa a temperatura do ponto de fulgor, mais volátil é o combustível, o que mostra a relação inversa entre eles (KOUL; KUMAR; SINGH, 2022).

A escala do número de cetano é baseada nas características de ignição dos hidrocarbonetos n-hexadecano (cetano) e 2,3,4,5,6,7,8-heptametilnonano e o número de cetano é uma forma de determinar a qualidade de ignição de combustíveis diesel (ASTM D613). O alto número de cetano do combustível se correlaciona com o menor atraso de ignição, ou seja, expressa a velocidade de auto-ignição do combustível ao ser injetado no motor diesel. O alto número de cetano também ajuda a melhorar a capacidade de partida a frio e a reduzir a fumaça branca, o ruído e as emissões.

5.4 METODOLOGIA

O processo de hidrotratamento do óleo de soja para produção de diesel verde foi simulado no simulador de processos Aspen plus. Para simular algumas etapas foram necessárias como a escolha do modelo termodinâmico, inserção de dados de composição do óleo de soja, reações químicas e dados de processo. A descrição de cada etapa é apresentada nos itens a seguir.

5.4.1 Simulação e modelo termodinâmico

O simulador Aspen Plus V.10 foi utilizado para simular o processo de hidrotratamento de óleo de soja para produção de diesel verde, com base em dados disponíveis na literatura.

Devido à presença de hidrocarbonetos, gases leves, dióxido de carbono e hidrogênio no processo simulado, o modelo termodinâmico utilizado foi a Equação de Redlich-Kwong-Soave (PSRK). Este modelo é particularmente adequado nas regiões de alta temperatura e pressão, além de ser comumente aplicado ao processamento de hidrocarbonetos, como processamento de gás, refinaria e processos petroquímicos. Trabalhos na literatura para o hidrotratamento de outros tipos de óleo vegetais utilizaram modelos como Redlich-Kwong-Soave (PSRK) (SILVA; ANDRADE, 2021) e Peng-Robinson com Redlich-Kwong (PLAZAS-GONZÁLEZ; GUERRERO-FAJARDO; SODRÉ, 2018).

5.4.2 Composição do óleo de soja brasileiro

Um estudo recente investigou vários cultivos de soja produzidos atualmente no Brasil, cuja composição média de óleo é de 20,35 %. Os ácidos graxos saturados, ácido palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), representam respectivamente 8,59 e 3,74 % da fração do óleo, 23,4 % de ácidos graxos monoinsaturados (principalmente o ácido oléico – C18:1) e para os ácidos graxos poli-insaturados, ácido linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), respondem por 50,38 e 3,54 %, nessa ordem (MATEI *et al.*, 2018; WOYANN *et al*., 2019).

A composição da soja varia consideravelmente de acordo com as diferentes regiões geográficas no mundo. Ao fazer uma comparação dos teores de ácido graxos dos cultivos de soja brasileiros com todo o mundo, foi observada uma redução de um terço no teor de C16:0, por outro lado, a concentração de C18:3 é menos da metade da composição normal da soja. Em compensação, a soja brasileira apresenta uma composição de ácidos graxos monoinsaturados 15-25% maior do que os cultivos mundiais (SANTOS *et al.*, 2013; DEMOREST *et al.*, 2016; PRIOLLI *et al.*, 2019).

Sendo assim, a soja brasileira apresenta uma melhor composição devido aos menores teores de C18:3, que consequentemente demandarão uma menor vazão de hidrogênio no hidrotratamento, e maior concentração de C18:1, que resultará em frações de hidrocarboneto (C17-C18) na faixa do diesel.

A composição adotada, apresentada na Tabela 21, foi baseada em alguns trabalhos encontradas na literatura (WOYANN *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2013; PRIOLLI *et al.*, 2019) e na Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), que define a identidade e as características mínimas de qualidade a que devam obedecer aos óleos e gorduras vegetais.

Tabela 21 - Composição dos ácidos graxos da soja brasileira.

Ácido Graxo	Fórmula	Composição (%, massa)
Palmítico	C16:0	12
Esteárico	C18:0	4
Oléico	C18:1	26
Linoléico	C18:2	52
Linolênico	C18:3	6

Fonte: Woyann *et al.* (2019), Santos *et al.* (2013), Priolli *et al.* (2019).

5.4.3 Reações inseridas na simulação

Foram consideradas as reações de hidrogenação e craqueamento dos triglicerídeos presentes no óleo de soja, reações de DCX, DCN e HDO dos AGS (ácidos graxos saturados) e o craqueamento dos alcanos lineares obtidos a fim de se obter hidrocarbonetos mais leves. Na Tabela 22 são apresentadas todas as reações envolvidas nesse processo de acordo com a composição do óleo de soja brasileiro. Também foram consideradas as reações de metanação de compostos leves gasosos, monóxido e dióxido de carbono, gerados durante as reações.

Tabela 22 – Reações envolvidas no processo de hidrotratamento.

Reações Iniciais						
Triglicerídeo	+	3 Hidrogênio	→	3 Ácido Graxo	+	Propano
$C_{51}H_{98}O_6$ *(Tripalmitina)*	+	3 H_2	→	3 $C_{16}H_{32}O_2$ *(Ácido Palmítico)*	+	C_3H_8
$C_{51}H_{92}O_6$ *(Tripalmitoleína)*	+	3 H_2	→	3 $C_{16}H_{30}O_2$ *(Ácido Palmitoléico)*	+	C_3H_8
$C_{57}H_{110}O_6$ *(Estearina)*	+	3 H_2	→	3 $C_{18}H_{36}O_2$ *(Ácido Esteárico)*	+	C_3H_8

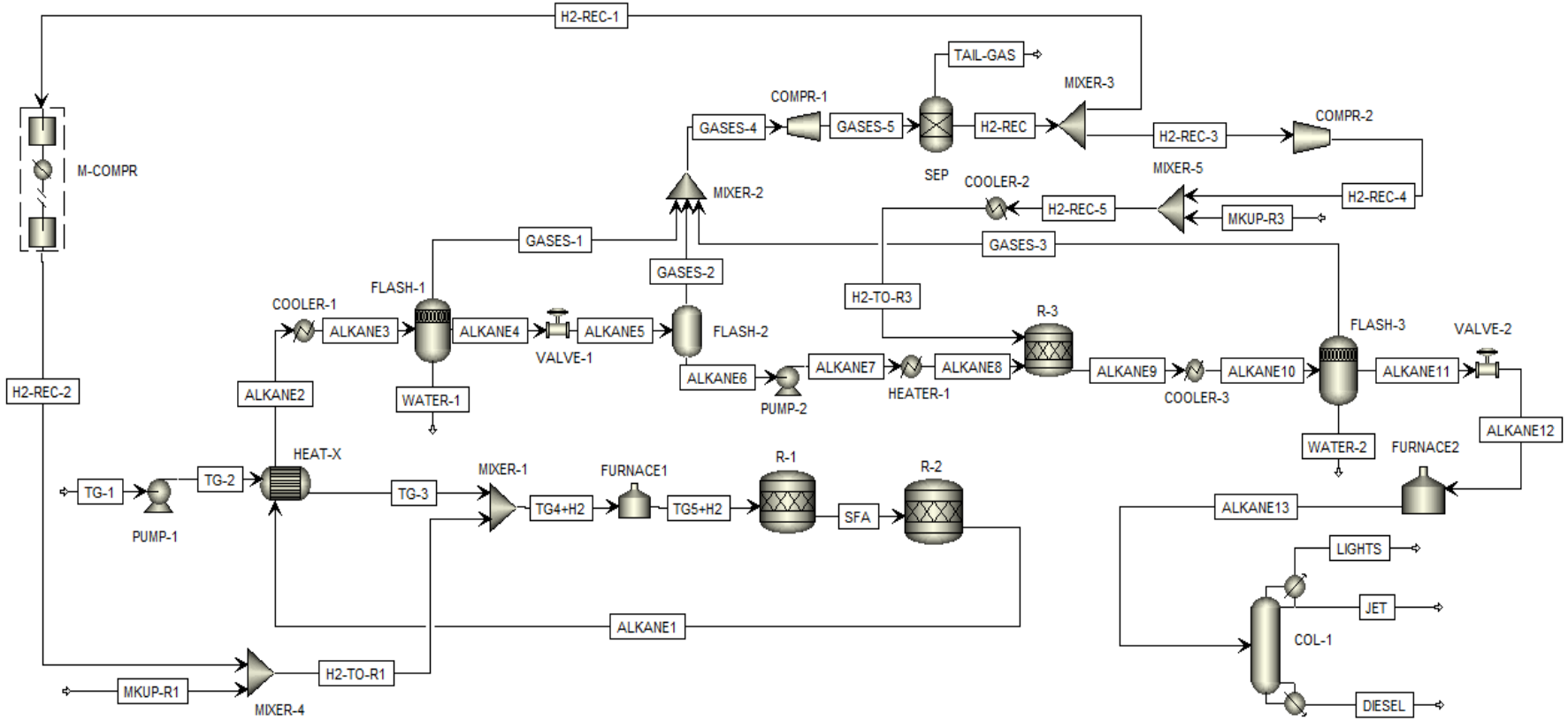
$C_{57}H_{104}O_6$ *(Trioelína)*	+	3 H_2	→	3 $C_{18}H_{34}O_2$ *(Ácido Oléico)*	+	C_3H_8
$C_{57}H_{98}O_6$ *(Linoleína)*	+	3 H_2	→	3 $C_{18}H_{32}O_2$ *(Ácido Linoléico)*	+	C_3H_8
$C_{57}H_{92}O_6$ *(Trilinolenina)*	+	3 H_2	→	3 $C_{18}H_{30}O_2$ *(Ácido Linolênico)*	+	C_3H_8
Hidrogenação						
Ácido Graxo Insaturado	+	Hidrogênio	→	Ácido Graxo Saturado		
$C_{16}H_{32}O_2$ (*Ácido Palmítico*)				Não possui insaturação		
$C_{16}H_{30}O_2$ (*Ácido Palmitoléico*)	+	H_2	→	$C_{16}H_{32}O_2$ (*Ácido Palmítico*)		
$C_{18}H_{36}O_2$ (*Ácido Esteárico*)				Não possui insaturação		
$C_{18}H_{34}O_2$ (*Ácido Oléico*)	+	H_2	→	$C_{18}H_{36}O_2$ (*Ácido Esteárico*)		
$C_{18}H_{32}O_2$ (*Ácido Linoléico*)	+	2 H_2	→	$C_{18}H_{36}O_2$ (*Ácido Esteárico*)		
$C_{18}H_{30}O_2$ (*Ácido Linolênico*)	+	3 H_2	→	$C_{18}H_{36}O_2$ (*Ácido Esteárico*)		
Decarboxilação						
Ácido Graxo Saturado	→	Alcano	+	CO_2		
$C_{16}H_{32}O_2$ (*Ácido Palmítico*)	→	$C_{15}H_{32}$ (*Pentadecano*)	+	CO_2		
$C_{18}H_{36}O_2$ (*Ácido Esteárico*)	→	$C_{17}H_{36}$ (*Heptadecano*)	+	CO_2		
Decarbonilação						
Ácido Graxo Saturado	+	Hidrogênio	→	Alcano	+	CO + H_2O
$C_{16}H_{32}O_2$ (*Ácido Palmítico*)	+	H_2	→	$C_{15}H_{32}$ (*Pentadecano*)	+	CO + H_2O
$C_{18}H_{36}O_2$ (*Ácido Esteárico*)	+	H_2	→	$C_{17}H_{36}$ (*Heptadecano*)	+	CO + H_2O
Hidrodeoxigenação						
Ácido Graxo Saturado	+	$3H_2$	→	Alcano	+	2 H_2O
$C_{16}H_{32}O_2$ (*Ácido Palmítico*)	+	$3H_2$	→	$C_{16}H_{34}$ (*Hexadecano*)	+	2 H_2O
$C_{18}H_{36}O_2$ (*Ácido Esteárico*)	+	$3H_2$	→	$C_{18}H_{38}$ (*Octadecano*)	+	2 H_2O
Outras reações						
Metanação de CO_2						
CO_2	+	$4H_2$	→	CH_4	+	2 H_2O
Metanação de CO						
CO	+	$3H_2$	→	CH_4	+	H_2O
Craqueamento						
$C_{16}H_{34}$	+	H_2	→	$C_{13}H_{28}$	+	C_3H_8
$C_{17}H_{36}$	+	H_2	→	$C_{14}H_{30}$	+	C_3H_8
$C_{18}H_{38}$	+	H_2	→	$C_{15}H_{32}$	+	C_3H_8
$C_{17}H_{36}$	+	H_2	→	C_9H_{20}	+	C_8H_{18}
$C_{18}H_{38}$	+	H_2	→	$C_{10}H_{22}$	+	C_8H_{18}
$C_{17}H_{36}$	+	H_2	→	$C_{10}H_{22}$	+	C_7H_{16}
$C_{18}H_{38}$	+	H_2	→	$C_{11}H_{24}$	+	C_7H_{16}

Fonte: Veriansyah *et al.* (2012), Martinez-Hernandez *et al.*, 2019

5.4.4 Simulação de processo

O fluxograma do processo proposto neste trabalho é apresentado na Figura 3.4 e foi baseado em vários trabalhos da literatura (SILVA; ANDRADE, 2021; KLEIN *et al.*, 2018, MARKER *et al.*, 2009; MARTINEZ-HERNANDEZ *et al.*, 2019).

Figura 17 – Fluxograma do hidrotratamento de óleo de soja no simulador Aspen Plus v10.



Fonte: O Autor (2022).

A corrente de triglicerídeos (TG-1) é bombeada (PUMP-1), aquecida (HEAT-X) e misturada (MIXER-1) com uma corrente de hidrogênio (H2-TO-R1). Essa mistura é aquecida em um forno (FURNACE1) até 400°C para entrada nas condições de operação do reator 1 (R-1) (400°C e 9,2 MPa), onde ocorrerão as reações iniciais de hidrogenação e craqueamento dos triglicerídeos. No reator 1 foi considerada a total conversão dos triglicerídeos em ácido graxos saturados (SFA) e no reator 2 (R-2) ocorrem as reações de DCX, DCN e DHO, cujo rendimento das reações foi definida de acordo com a literatura (VERIANSYAH *et al.*, 2012). Os alcanos produzidos (ALKANE1), CO, CO_2 e água seguem para uma sequência de troca térmica (HEAT-X and COOLER-1) e é encaminhado para um flash (FLASH-1), onde ocorrerá a separação da água (WATER-1), gases produzidos e o hidrogênio que não foi consumido (GASES-1) e dos alcanos formados (ALKANE4) que são submetidos a uma redução de pressão (VALVE-1) e enviado para um segundo flash (FLASH-2), a fim de separar os alcanos (ALKANE6) dos gases restantes (GASES-2). Então a corrente de alcanos é bombeada (PUMP-2) e aquecida (HEATER-1) até as condições de entrada do reator 3 (R-3) (250°C e 3 Mpa), que também recebe uma corrente de hidrogênio (H2-TO-R3) nas mesmas condições.

No terceiro reator ocorrem as reações de craqueamento, cujas condições operacionais e rendimento das reações foram definidas conforme Martinez-Hernandez *et al.*, 2019. Os alcanos produzidos no reator 3 (ALKANE9) são resfriados (COOLER-3) e enviados para um flash (FLASH-3), onde ocorre a separação da água (WATER-2), hidrogênio remanescente/outros gases (GASES-3) e alcanos (ALKANE11). Todas as correntes de gases (GASES-1, GASES-2 e GASES-3) são comprimidas (COMPR-1) e enviadas para um separador (SEP), onde será feita a separação dos gases residuais (TAIL-GASES), constituído majoritariamente por CO_2 e CO, e o hidrogênio é recuperado para sua reutilização no processo (H2-REC). O hidrogênio recuperado é enviado para os reatores e o cálculo do reciclo de hidrogênio é feito por meio de blocos *Design Spec* que calcula as vazões necessárias de reposição das correntes MKUP-R3 e MKUP-R1 considerando que os reatores operam com um excesso de 10% de hidrogênio.

Os alcanos separados no Flash 3 (ALKANE11) passam por uma redução de pressão (VALVE-2) e são aquecidos (FURNACE-2) para entrar na coluna de destilação (COL-1), com produtos de topo a corrente de gás constituído majoritariamente por metano e propano e pequenas frações de C7-C9 (LIGHTS) e

uma corrente onde é obtido um produto na faixa de composição da gasolina de aviação, C7-C10 (JET). No produto de fundo da coluna (DIESEL) é obtido o diesel verde com uma faixa de hidrocarbonetos entre C10-C18.

A vazão de óleo de soja foi especificada em 1010,74 $kg.h^{-1}$ e as condições de operação estabelecidas para as simulações são apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23 - Condições operacionais dos principais equipamentos simulados.

Nome da unidade	Bloco Aspen	Parâmetros de simulação	Referência
R-1	Reator estequiométrico - baseado em conversões fracionárias conhecidas ou extensões de reações	Conversão: 100% Temperatura: 400°C Pressão: 9,2 Mpa	Veriansyah *et al.*, 2012
R-2		Conversão: 92,9% Catalisador: NiMo/γ - Al_2O_3 Temperatura: 400°C; Pressão: 9,2 Mpa	
R-3		As conversões das reações foram obtidas por Martinez-Hernandez et al. (2019) Catalisador patenteado pelo IMP* Temperatura: 50°C Pressão: 3 Mpa	Martinez-Hernandez *et al.*, 2019
COL-1	RadFrac - fracionamento rigoroso de 2 ou 3 fases para colunas únicas	Número de etapas: 22 Razão de refluxo: 0,8 Estágio de alimentação: 12 Pressão: 1 Bar Temperatura do condensador: 60°C	Configurado pelos autores
SEP	Separador - separa os componentes com base no fluxo especificado ou frações divididas	Recuperação de H_2: 93%	Consideração

Fonte: O Autor (2022).
*Instituto Mexicano de Petróleo

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos estão discutidos nos itens a seguir. Após apresentação dos resultados do processo foi feita uma avaliação da qualidade do diesel verde obtido de acordo com a legislação vigente.

5.5.1 Resultados da simulação

Após configurar todas as entradas do processo, a simulação em regime permanente foi concluída sem erros de convergência. Informações sobre temperatura,

vazão e composição das principais correntes do fluxograma apresentado na Figura 3.4 estão disponíveis no material suplementar do artigo de Cavalcanti *et al.* (2022).

No reator 1 ocorre a saturação dos triglicerídeos (reações iniciais – Tabela 22), formando ácidos graxos. Os ácidos graxos insaturados formados - palmitoléico (C16:1), oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) - são saturados com excesso de 10% de hidrogênio (hidrogenação – Tabela 3.3). Todas as reações do reator 1 foram consideradas com 100% de conversão fracionada. Os principais produtos de saída deste reator são os ácidos palmítico e esteárico (C16:0 e C18:0) com 94,1% em massa; propano, 4,9% em massa e excesso de hidrogênio. A proporção de hidrogênio consumido em relação aos triglicerídeos para o primeiro reator foi de 0,017.

No reator 2, os ácidos graxos saturados são convertidos em hidrocarbonetos por meio de reações simultâneas de descarboxilação (DCX), descarbonilação (DCN) e hidrodesoxigenação (HDO) (Tabela 22); suas proporções de conversão relacionadas às condições de processo do catalisador utilizadas. Na simulação, a maior conversão (92,5%) foi alcançada quando se utilizou NiMo/γ - Al_2O_3 como catalisador, com relação catalisador/massa de óleo de 0,044, conforme o trabalho de Veriansyah *et al.* (2012).

Os hidrocarbonetos produzidos pelas reações DCX e DCN contêm números ímpares de carbonos em suas cadeias. No caso do óleo de soja, os componentes mais abundantes são C17 e C15 quando as reações DCX e/ou DCN são as principais vias. Caso contrário, a formação de hidrocarbonetos com números de carbono pares, C16 e C18 ocorre quando uma reação DHO é dominante. Assim, a razão entre alcanos ímpares e pares de átomos de carbono (por exemplo, C17/C18) pode servir como um indicador das vias de reação de DCX/DCN e DHO.

Os resultados experimentais apresentados por Veriansyah et al. (2012) para o catalisador NiMo/γ - Al_2O_3 mostraram que a fração C17 é 2,5 vezes maior que a fração C18, ou seja, 40 % da fração molar correspondente para DHO e 60 % para reações DCX/DCN. Para identificar em que proporção ocorrem as reações DCX/DCN, foi importante analisar a quantidade de CO_2 formada, uma vez que a produção de CO_2 ocorre apenas nas reações DCX. Como 60 % deste resultado corresponde às reações DCX/DCN, e dada a maior formação de CO_2 (30 %) para o catalisador NiMo/γ - Al_2O_3 e apenas 2 % de CO (da reação DCN), a porcentagem a ser considerada foi separada em 56,4 % para DCX e 3,6 % para DCN. Com base nos dados experimentais, foi

possível inserir no simulador a conversão fracionária para cada reação; assim, uma razão de hidrogênio consumido para ácido graxo saturado de 0,0082 foi obtida neste reator.

Deve-se notar que a composição do óleo de soja utilizada para obter os dados experimentais no artigo de Veriansyah et al. (2012) foi diferente da composição utilizada na simulação do presente trabalho. Isso, porém, não afetou a validade do trabalho, considerando que as principais frações da soja eram praticamente as mesmas. A diferença entre a composição da soja brasileira utilizada na simulação deste trabalho (Tabela 21) e da soja coreana utilizada por Veriansyah *et al.* (2012) foi mínima.

A razão entre o total de hidrogênio consumido (reatores 1 e 2) e a matéria-prima processada foi de 0,025 kg de H_2/kg de óleo de soja.

A corrente de saída do segundo reator (ALKENE1 – Figura 17) passa por uma sequência de troca de calor, redução de pressão e separação. Os tanques flash removeram 96,54% da água, 96,24% do CO_2, 99,76% do CO, e ainda recuperaram 99,95% do H_2 para reutilização no processo. A remoção desses componentes é importante antes de enviar os alcanos para o terceiro reator, que tem a função de obter frações mais leves por meio do craqueamento.

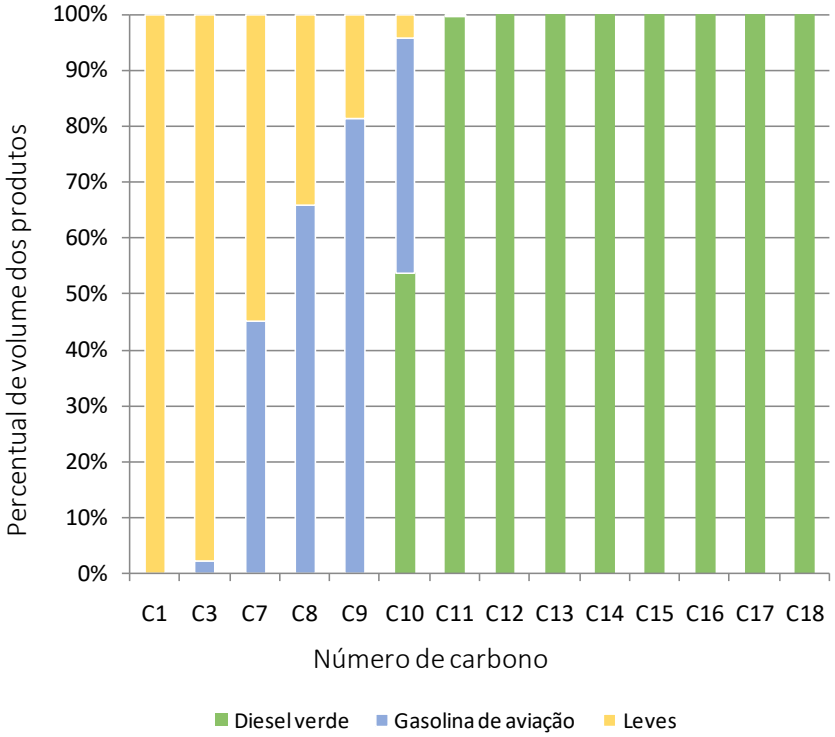
Embora a cinética e os mecanismos de reação para esse tipo de sistema tenham sido amplamente investigados para frações derivadas de petróleo bruto, estudos sobre misturas de hidrocarbonetos renováveis ainda são escassos. Martinez-Hernandez *et al.* (2019) estudaram o craqueamento de frações de hidrocarbonetos renováveis usando um catalisador patenteado pelo Instituto Mexicano de Petróleo e forneceram condições para o processo de craqueamento e conversões de reação.

No reator simulado, a reação do metano do CO e do CO_2 remanescente na corrente de entrada foi considerada como tendo uma conversão de 80%. O reator 3 foi simulado com excesso de 10% na vazão de hidrogênio; a razão do consumo de hidrogênio em relação aos componentes craqueados foi de 0,0058. Antes do craqueamento, foram produzidos alcanos na faixa de C15 – C18, e após esta etapa, a faixa de carbono aumentou para C7-C18. A presença de hidrocarbonetos mais leves, além de fornecer outras frações de combustíveis renováveis, ajuda a atender às especificações das propriedades físico-químicas do produto final.

Após a etapa de craqueamento, foi realizada a recuperação do hidrogênio e a remoção dos gases remanescentes, sendo a mistura de hidrocarbonetos renováveis

enviada para fracionamento. A configuração da coluna de destilação foi feita através de análises de sensibilidade, que são apresentadas na Seção 5.5.2, e a caracterização dos produtos obtidos de acordo com a especificação é apresentada na Seção 5.5.3. A Figura 18 mostra a distribuição de carbono dos produtos obtidos na etapa de destilação.

Figura 18 – Distribuição de carbono dos produtos de destilação obtidos na simulação do hidrotratamento de óleo de soja para produção de diesel verde.



Fonte: O Autor (2022).

O Diesel Verde é obtido a partir do fluxo de fundo da coluna e compreende a faixa entre C10 – C18 de acordo com a ficha de especificações do petrodiesel comercializado no Brasil (PETROBRAS, 2020). O fluxo de biocombustível de aviação obtido está na faixa de C4-C12 e pode ser caracterizada como gasolina de aviação (PETROBRAS, 2019), que é utilizada em aeronaves de pequeno porte. Uma fração leve também é produzida no topo da coluna de destilação e tem como principais componentes metano e propano, com pequenas frações de C7 e C10.

A Tabela 24 apresenta um resumo dos principais resultados da simulação desse processo em termos de vazão dos produtos e subprodutos obtidos.

Tabela 24 – Resumo dos principais resultados em termos de vazão mássica.

	Vazão (kg/h)

Produtos	Diesel	653,72
	Jet	169,29
	Leves	74,59
Subprodutos	H_2O	50,35
	CO	3,37
	CO_2	82,98
Matéria-prima	Óleo de Soja	1010,74
Insumo	Hidrogênio	30,95

Fonte: O Autor (2022).

No geral, a proporção de hidrogênio utilizada para este processo em relação ao óleo de soja foi de 0,031. A energia utilizada no processo foi de 1181 kW/h. Acima de 80% do óleo de soja foi convertido em combustíveis renováveis, sendo aproximadamente 65% em diesel verde.

É difícil comparar alguns parâmetros do trabalho com estudos semelhantes na literatura, pois o fluxograma proposto é muito mais complexo do que os já apresentados, dificultando a comparação crítica dos processos nessas circunstâncias. Um parâmetro apresentado na maioria dos trabalhos sobre este tema é a relação H_2/óleo, que está diretamente relacionada ao número de insaturações presentes no óleo vegetal. O presente trabalho apresentou uma relação H_2/óleo de 0,031, enquanto os processos encontrados na literatura que utilizaram a mesma matéria-prima apresentaram relações de 0,044 (VERIANSYAH et al., 2012), 2,5 (SILVA E ANDRADE, 2021) e 0,0377 (KLEIN et al., 2018). Essa diferença está relacionada à composição da matéria-prima utilizada. O óleo de soja brasileiro tem melhor composição para uso como combustível devido aos menores teores de ácidos graxos poliinsaturados, que consequentemente requerem menor fluxo de hidrogênio no hidrotratamento, e maior concentração de ácidos graxos saturados e monoinsaturados, resultando em frações variadas de hidrocarbonetos no diesel.

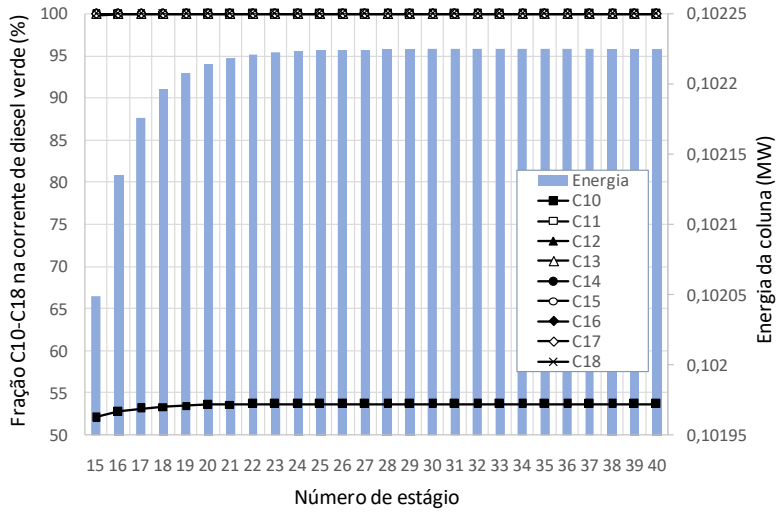
5.5.2 Análise de sensibilidade

A fim de produzir um diesel verde dentro das especificações (BRASIL, 2021), considerando a melhor configuração da destilação, análises de sensibilidades foram estudadas para o número de estágios da coluna, estágio de alimentação e razão de

refluxo. Foi levada em consideração a energia do refervedor da coluna e concentração das frações de C10-C18 recuperadas na corrente de diesel verde.

A Figura 19 apresenta a análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de destilação. Percebe-se o aumento do consumo energético da coluna quanto maior for o número de estágios, enquanto que a fração de C11 a C18 é recuperada em 100% na corrente destilada de diesel verde e a fração C10 tem recuperação em média de 53,6 %. Ao observar que a energia gasta pela coluna fica estável a partir de 22 estágios, escolheu-se esse valor para simular a coluna de destilação, também levando em conta a recuperação das frações no produto final.

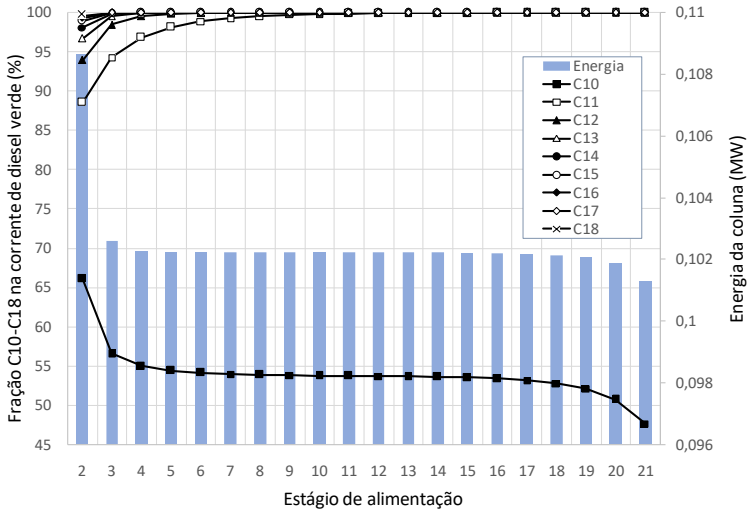
Figura 19 – Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna.



Fonte: O Autor (2022).

Após definir a coluna de destilação com 22 estágios, o estágio de alimentação foi investigado (Figura 20). Observou-se que os estágios entre 9 e 17 atenderam ao máximo das frações recuperadas e ao mesmo tempo o menor consumo de energia, sendo assim foi escolhido o estágio 12 para simular o estágio de alimentação.

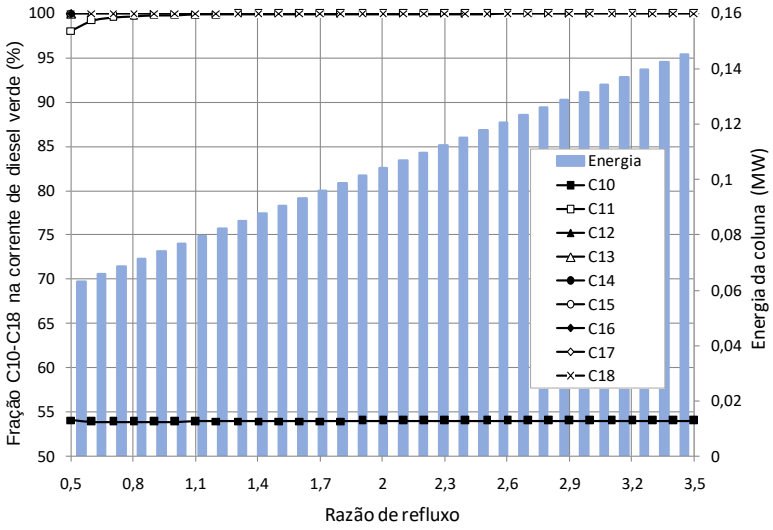
Figura 20 – Análise de sensibilidade do estágio de alimentação da coluna.



Fonte: O Autor (2022).

Quanto à razão de refluxo (Figura 21), um menor o consumo de energia foi obtido com uma menor razão de refluxo. A fração C10 se mantém constante em média de 54% durante o estudo. Em relação à recuperação das frações C11-C18, foi observado que uma razão de refluxo igual a 0,8 atende a especificação do diesel verde.

Figura 21 – Análise de sensibilidade da razão de refluxo.



Fonte: O Autor (2022).

5.5.3 Estimativa das propriedades físico-químicas do diesel verde simulado

A Tabela 25 apresenta os resultados da caracterização físico-química da fração diesel verde, prevista pelos métodos disponíveis no simulador Aspen Plus v.10. Os valores das propriedades físico-químicas apresentadas nesta tabela foram comparados com os limites estabelecidos pela Resolução ANP nº 842 (Brasil, 2021), que estabelece as especificações para o diesel verde. Dados sobre a caracterização de diferentes tipos de diesel verde e comparações com as propriedades do diesel fóssil também estão disponíveis.

Tabela 25 - Comparação de propriedades físico-químicas entre frações simuladas de diesel verde, diesel verde e diesel fóssil.

Propriedades	Unidade	ANP N° 842	Simulação	Diesel Verde (literatura)	Petro-Diesel
Número de cetano, min.	-	51 [a]	85 [e]	68–94,8 [f]	44,5–67 [f]
Ponto de Fulgor, min.	°C	38 [b, c]	81 [b] 86 [c]	69–146 [f]	52–148 [f]
Destilação					
10% vol., recuperado, min.	°C	180 [d]	223 [d]	241,5-261,8 [g]	< 180 [i]
50% vol., recuperado, min.	°C	245 -295 [d]	276 [d]	273–289 [f]	232–282 [f]
95% vol., recuperado, min.	°C	370 [d]	348 [d]	321,1-350,4[h]	> 370[i]

Fonte: O Autor (2022).
[a] ASTM D613 / ASTM D6890, [b] ASTM D56, [c] ASTM D93, [d] ASTM D86, [e] ASTM D4737, [f] Singh *et al.*, 2018, [g]Mâncio et al., 2018, [h] Mohammad et al., al. 2013, [i]Brasil, 2014.

Quanto aos métodos utilizados, para as propriedades de ponto de fulgor e destilação foram previstas de acordo com o mesmo método indicado pela legislação. Para a propriedade número de cetano foi utilizado um método diferente, pois o simulador não apresenta o mesmo método da norma. Dessa forma foi previsto o índice de cetano pela ASTM D4737, que é um método alternativo para estimar o número de cetano quando o resultado pelo método de ensaio ASTM D613 não estiver disponível.

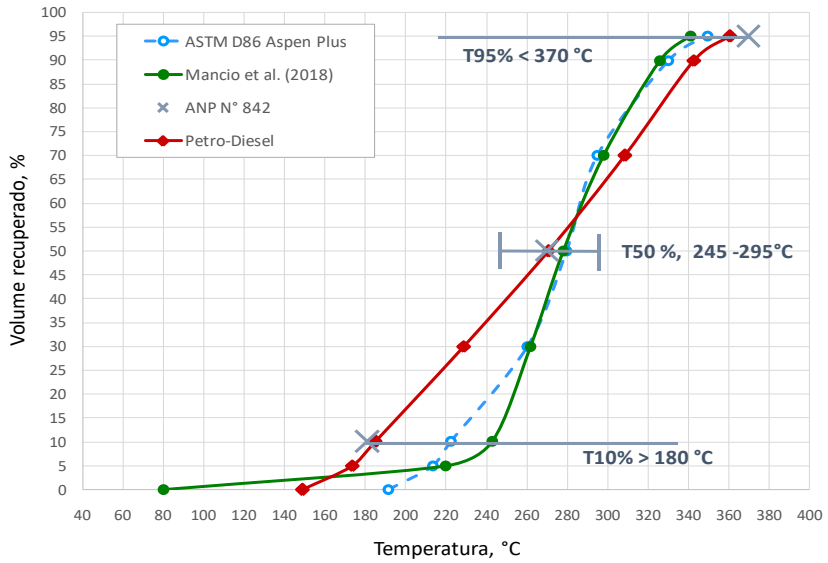
Segundo Koul, Kumar e Singh (2021), o diesel verde possui um índice de cetano que varia de 68 a 94,8. Seu alto valor está relacionado à sua distribuição de hidrocarbonetos de cadeia longa, especialmente C15-C18 (SONTHALIA e KUMAR, 2019). Assim, o resultado simulado para este parâmetro está de acordo com a legislação e ainda está dentro da faixa esperada para um diesel verde.

De acordo com os métodos de análise do ponto de fulgor, o método de teste ASTM D93 determina o ponto de fulgor de produtos petrolíferos na faixa de temperatura de 40 a 360 °C usando um vaso fechado de Pensky-Martens. O método ASTM D56 é aplicado a líquidos com viscosidade abaixo de 5,5 mm^2/s a 40°C e ponto de fulgor abaixo de 93°C em um vaso fechado TAG. Ambos os métodos foram simulados e o resultado do ponto de fulgor está de acordo com a legislação e dentro da faixa para diesel verde (69–146 °C) (SINGH, SUBRAMANIAN e GARG, 2018).

No caso do diesel verde, as temperaturas de 10, 50 e 95% do volume recuperado na destilação são regulamentadas pela legislação brasileira. A temperatura a 10% do volume recuperado está relacionada à facilidade de partida do motor. A 50% do volume avalia-se a característica de aquecimento, e a temperatura de 95% refere-se à dificuldade de vaporização, formação de resíduos e emissão de particulados. A Tabela 25 mostra que todas as temperaturas de destilação simuladas atenderam aos limites estabelecidos pela legislação e concordaram com os relatos da literatura.

A Figura 22 mostra a curva de destilação ASTM D86 para os resultados simulados em comparação com uma curva de destilação do diesel verde obtida a partir de dados experimentais (MANCIO *et al.*, 2018). Uma curva de destilação de uma amostra de óleo diesel comercial brasileiro também é mostrada.

Figura 22 - Comparação entre curvas de destilação ASTM D86 para diesel verde (simulado e experimental) e diesel fóssil.



Fonte: O Autor (2022).

Mâncio *et al.* (2018) realizaram experimentos de fracionamento sob pressão atmosférica, produzindo diesel verde a partir de quatro produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento termocatalítico de óleo de palma bruto utilizando 5%, 10%, 15% e 20% (em massa) de carbonato de sódio como o catalisador. A Figura 3.9 apresenta uma curva média dos resultados experimentais obtidos para o diesel verde.

Mesmo que os resultados simulados fossem de uma composição de soja diferente dos resultados experimentais, que eram de óleo de palma, é possível comparar a curva de destilação relacionada à sua composição de diesel verde. A simulação forneceu um produto de hidrocarboneto parafínico na faixa de C10-C18, que era o mesmo padrão do diesel produzido pela Petrobras (PETROBRAS, 2020), enquanto a fração de hidrocarboneto obtida por Mâncio *et al*. (2018) estava na faixa de C14-C17. Além disso, esses pesquisadores identificaram, por meio de uma análise de caracterização por cromatografia gasosa/espectrometria de massas, outras classes de hidrocarbonetos além dos parafínicos, como olefinas, naftênicos, oxigenados, ácidos carboxílicos e álcoois.

Os resultados observados (Figura 3.9) indicam que as curvas de destilação experimental e simulada concordaram, mostrando apenas uma pequena diferença entre as curvas até 25% do volume recuperado, o que pode ser explicado pela presença de componentes mais leves presentes no diesel verde experimental. Tanto os resultados experimentais quanto os simulados estão de acordo com os limites estabelecidos pela legislação.

Outra comparação que merece destaque é em relação ao diesel fóssil, onde se observou que as curvas de destilação do diesel verde são semelhantes à curva de destilação do petrodiesel, indicando a compatibilidade desses combustíveis e possibilidade de substituição, pois apresentam a mesmas características físico-químicas.

No presente estudo, foi abordado especificamente o processo de hidrotratamento de óleo vegetal para produção de diesel verde. O diesel verde também pode ser produzido por outras vias - gás de síntese a partir da biomassa (reação de Fischer-Tropsch), fermentação do caldo de cana e oligomerização dos álcoois etílico ou isobutílico. Dentre essas formas de produção, o hidrotratamento de óleo vegetal é a mais promissora no caso do Brasil. Um estudo realizado por Cremonez, Teleken e Meier (2021) indicou que a capacidade das refinarias de petróleo poderia garantir a produção desse combustível a custos significativamente

menores, exigindo poucas adaptações para produzir biocombustível e diesel mineral nas mesmas instalações. Além disso, os produtores brasileiros já têm acesso às matérias-primas - gordura de frango, óleo de peixe, sebo bovino, óleos residuais de cozinha, soja e outras culturas energéticas.

5.6 CONCLUSÕES

A simulação do hidrotratamento de óleo de soja brasileiro para obtenção de diesel verde foi apresentada. Foi importante direcionar esse estudo na perspectiva da composição da soja brasileira, uma vez que esse grão, comparado a outras regiões geográficas no mundo, apresenta uma melhor composição para produção de diesel verde devido a menores teores de C18:3, que consequentemente demandará uma menor vazão de hidrogênio no hidrotratamento, e maior concentração de C18:1, que resultará em frações de hidrocarboneto (C17-C18) na faixa do diesel.

O processo proposto para o hidrotratamento, a partir de artigos científicos baseados em dados experimentais, com uma baixa razão de hidrogênio / óleo de soja (0,031) conseguiu converter mais de 80 % do óleo processado em combustíveis renováveis, sendo 65 % para fração do diesel verde (C10-C18). Adicionalmente ao diesel verde, foram obtidas frações renováveis na faixa da gasolina de aviação (C4-C12) e uma corrente composta majoritariamente por propano e metano, podendo ser utilizada na cogeração de calor e energia no próprio processo.

Quanto à qualidade do óleo diesel simulado, foram obtidos resultados dentro dos parâmetros exigidos pela legislação do diesel verde (resolução ANP nº 842) e coerentes com dados experimentais disponíveis na literatura. Sendo assim, este trabalho foi capaz de avaliar o potencial da soja brasileira para produção de combustíveis renováveis de qualidade, em especial o diesel verde.

6 CONCLUSÃO GERAL

Nesta tese foi apresentada a simulação e otimização de três diferentes processos para produção de biocombustíveis: etanol, bioquerosene de aviação e diesel verde.

Com o estudo de novos solventes (líquidos iônicos) para desidratação do etanol verificou-se a viabilidade do processo com pequenas alterações do fluxograma do processo tradicional. Além disso a otimização simultânea, por meio da função desejabilidade, possibilitou melhorias significativas do consumo energético do processo e da qualidade de etanol anidro produzido. Com isso foi possível agregar relevante contribuição para a sustentabilidade do setor sucroenergético.

O etanol também foi estudado como matéria-prima para produção de biocombustível de aviação, revelando o potencial da integração das biorrefinarias para produção de novos biocombustíveis. Por meio de ferramentas de simulação, também foi possível estudar melhores condições para viabilizar a integração de processos. Além disso, foi proposta a produção de hidrogênio a partir da vinhaça, apresentando o aspecto inovador desse processo, uma vez que não existem relatos na literatura até o momento.

O último estudo foi relacionado a produção de diesel verde a partir do hidrotratamento do óleo de soja, apresentando mais uma possibilidade de biocombustível. O estudo foi direcionado a composição da soja brasileira, uma vez que até o momento não existem estudos com essa perspectiva. Assim foi verificado o potencial da soja brasileira para produção de diesel verde dentro dos padrões de qualidade exigidos pela legislação.

Sendo assim, com os processos estudados foi possível evidenciar a importância e viabilidade de novos biocombustíveis por meio da simulação e otimização de processos.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Desenvolvimentos futuros nesta linha de pesquisa necessitam de estudos de análises econômicas e ambientais a fim de verificar a viabilidade das novas tecnologias propostas. Esse estudo será importante para direcionar as tecnologias na transição energética e garantir o sucesso dos biocombustíveis avançados. Antecipando-se a futuras linhas de trabalho, pode-se sugerir o estudo de diferentes técnicas de otimização de processo e a validação das simulações com dados de processo.

Para o primeiro capítulo (desidratação do etanol utilizando líquidos iônicos como solventes) pode-se aplicar diferentes técnicas de otimização e realizar comparações entres os métodos a fim de investigar a melhor ferramenta de otimização; validação da simulação com dados experimentais dos líquidos iônicos; estudar novos líquidos iônicos.

O segundo capítulo (produção de biocombustível de aviação a partir de etanol) explorou a rota tecnológica alcohol-to-jet, no entanto pode-se investigar a produção de biocombustível de aviação a partir dos álcoois butanol e isobutanol. Também é possível desenvolver outras linhas de pesquisa nessa área de conhecimento para diferentes rotas tecnológicas tais como, Fischer-Tropsch e hidrotratamento de óleo a vegetais e gordura animal.

Para o terceiro capítulo (hidrotratamento de óleo de soja para produção de diesel verde) é possível propor o estudo de outros métodos de otimização de processo, análise de integração energética para construção de uma rede eficiente de trocadores de calor, além de estudar a viabilidade de outras oleaginosas para a produção do diesel verde.

Sendo assim, variadas linhas de pesquisa podem ser derivadas a partir das discussões apresentadas nessa Tese.

REFERÊNCIAS

AL-KINANY, M. C.; AL-DREES, S. A.; AL-MEGREN, H. A.; ALSHIHRI, S. M.; ALGHILAN, E. A.; AL-SHEHRI, F. A.; AL-HAMDAN, A. S.; ALGHAMDI A. J.; AL-DRESS, S. D. High-quality fuel distillates produced from oligomerization of light olefin over supported phosphoric acid on H-Zeolite-Y. Applied Petrochemical Research, v. 9, n. 1, p. 35-45, 2019. DOI: 10.1007/s13203-019-0225-1.

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; OLIVEIRA E. M.; COSTA, A. C. R. Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias primas e produtos. Journal of Bioenergy and Food Science, v. 1, n. 3, p. 61-77, 2014. DOI: 10.18067/jbfs.v1i3.22

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4737:** Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equations. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 613:** Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 93:** Standard Test Methods for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 86:** Standard Test Method for Distillation of Petroleum Derivatives and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure. 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 56:** Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester. 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6890:** Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber. 2021.

AMIN, A. Review of diesel production from renewable resources: Catalysis, process kinetics and technologies. Catalysis, process kinetics and technologies. Ain Shams Engineering Journal, v. 10, n. 4, p. 821-839, 2019. DOI: 10.1016/j.asej.2019.08.001.

ANDREI, R. D.; BORODINA, E.; MINOUX, D.; NESTERENKO, N.; DATH, J. P.; CAMMARANO, C.; HULEA, V. Ethylene Oligomerization from Diluted Stream over Ni-Containing Heterogeneous Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 59, n. 5, p. 1746-1752, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b05576.
ANP. Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Combustíveis de aviação. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1856-combustiveis-de-aviacao.> 2019. Acesso em: 21 jun. 2019.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Especificação do biodiesel. Disponível em: < https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel > Acesso em: 16 mar. 2022.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biocombustíveis. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis >. Acesso em: 03 nov. 2019.

ARANDA, D.; TOKARSKI, D., 2021. Porque o “Green Diesel” da Petrobras não é verde. Disponível em: <https://epbr.com.br/por-que-o-diesel-verde-da-petrobras-nao-e-verde-por-donato-aranda-e-donizete-tokarski/> Acesso em: 1 fev. 2022.

ARVIDSSON, M., LUNDIN, B. Process Integration Study of a biorefinery producing ethylene from lignocellulosic feedstock for a chemical cluster.113 f. Tese (Doutorado) - Chalmers University of Technology, Gotemburgo - Suécia, 2011.

AZEVEDO, A. N. G.; LIMA, B. G. A. Biocombustíveis: desenvolvimento e inserção internacional. Revista Direito Ambiental e Sociedade, Caxias do Sul, v. 6, n. 1, p.77-100, 2016. ISSN atual (versão eletrônica): 2237-0021.

BARNES, R. L.; DISMORE, R. L. Blending hydrogenated fractions to make a jet fuel. U.S. Patent 3,493,491. 1970.

BASHIR, S.; IDRISS, H. Temperature Programmed Desorption of Ethanol over TiO_2 and M/TiO_2 (M = Au, Pd and Au–Pd) Catalysts: dehydration versus de-carbonylation pathways. Topics In Catalysis, v. 61, n. 5-6, p. 487-498, 2018. DOI:10.1007/s11244-018-0897-2.

BABU, B. H.; LEE, M.; HWANG, D. W.; KIM, Y.; CHAE, H. J. An integrated process for production of jet-fuel range olefins from ethylene using Ni-AlSBA-15 and Amberlyst-35 catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 530, p. 48-55, 2017. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.11.020.

BELINCANTA J.; ALCHORNE J. A.; SILVA M. T.; The Brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.33, n.4, p. 1091-1102, Dec. 2016. DOI: 10.1590/0104-6632.20160334s20150088

BESSA, L. C. B. A.; BATISTA, F. R. M.; MEIRELLES, A. J. A. Double effect integration of multicomponent alcoholic distillation columns. Energy, v. 45, n. 1, p. 603−612, 2012. DOI: 10.1016/j.energy.2012.07.038

BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C.; NOVAES, C. G.; SANTOS, A. M. P.; VALASQUES, G. S.; CERQUEIRA, U. M. F. M.; ALVES, J. P. S. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review. Talanta, v. 194, p. 941-959, 2019. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.10.088.
BOLKAN S. A.; YOKE J. T. Room Temperature Fused Salts Based on Copper(I) Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Mixtures. 1. Physical Properties. Journal of Chemical Engineering Data, v. 31, p. 194-197, 1986. DOI: 10.1021/je00044a019

BONOMI, A.; CAVALETT, O.; CUNHA, M. P.; LIMA, M. A. P. Virtual Biorefinery: An Optimization Strategy for Renewable Carbon Valorization (Green Energy and Technology). Springer, 2016. 328 p. DOI: 10.1007/978-3-319-26045-7.

BRANCO, L. C. Líquidos Iônicos: Aplicações e Perspectivas Futuras. Sociedade Portuguesa de Química, Lisboa, v. 1, n. 1, p.15-22, dez. 2015. ISSN 0870-1180.

BRASIL. Resolução nº 778, de 05 de abril de 2019. Resolução ANP N° 778. Diário Oficial da União, 08 abr. 2019., Brasília, DF., 2019.

BRASIL. Resolução nº 19, de 15 de abril de 2015. Resolução ANP N° 19. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 20 abr. 2015.

BRASIL. Resolução nº 482, 23 de setembro de 1999. Resolução ANVS/MS nº 482/99 Brasil, DF: Diário Oficial da União; 13 de outubro de 1999.

BRASIL. Resolução nº 65, de 10 de dezembro de 2014. Resolução ANP nº 65/2014. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 11 dezembro de 2014.

BRASIL. Resolução nº 842, de 14 de maio de 2021. Resolução ANP/ME nº 842/2021. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 17/05/2021, edição: 91, seção: 1, página: 65.

BRUNET, R.; GUILLÉN-GOSÁLBEZ, G.; JIMÉNEZ, L. Minimization of the nonrenewable energy consumption in bioethanol production processes using a solar-assisted steam generation system. Aiche Journal, v. 60, n. 2, p. 500-506, 2013. DOI: 10.1002/aic.14267.

BUNIAZET, Z.; LORENTZ, C.; CABIAC, A.; MAURY, S.; LORIDANT, S. Supported oxides catalysts for the dehydration of isobutanol into butenes: relationships between acidic and catalytic properties. Molecular Catalysis, v. 451, p. 143-152, maio 2018. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.12.007.

BUNIAZET, Z.; CABIAC, A.; MAURY, S.; BIANCHI, D.; LORIDANT, S. Unexpected selectivity of ferrierite for the conversion of isobutanol to linear butenes and water effects. Applied Catalysis B: Environmental, v. 243, p. 594-603, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.11.007.

BUNIAZET, Z.; COUBLE, J.; BIANCHI, D.; RIVALLAN, M.; CABIAC, A.; MAURY, S.; LORIDANT, S. Unravelling water effects on solid acid catalysts: case study of TiO_2 /SiO_2 as a catalyst for the dehydration of isobutanol. Journal Of Catalysis, v. 348, p. 125-134, 2017. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.12.007.

SHEN, C.; LI, X. M.; LU, Y. Z.; LI, C. X. Effect of ionic liquid 1-methylimidazolium chloride on the vapour liquid equilibrium of water, methanol, ethanol, and {water+ethanol} mixture. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 43, n. 11, p. 1748-1753, 2011. DOI: 10.1016/j.jct.2011.06.002.

CALADO, V., MONTGOMERY D. C. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. 1ª ed, Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2003. 260 p.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Vapor−Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and

the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa. Journal Of Chemical & Engineering Data, v. 51, n. 6, p. 2178-2181, 2006. DOI: 10.1021/je060293x.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Vapor–Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquid at 101.3 kPa. Journal Of Chemical & Engineering Data, v. 53, n. 3, p. 820-825, 2008. DOI: 10.1021/je700710d.

CARLSON, E. C. Don't Gamble with Physical properties for simulations. Chemical Engineering Progress, v. 92, p. 35–46, 1996

CAVALCANTI, C. J. S. Simulação e Otimização da Produção de Etanol Anidro Combustível. Recife, PE. 2018. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

CAVALCANTI, C. J. S.; QUEIROZ, J.; STRAGEVITCH, L.; RODRIGUES, F. R.; PIMENTEL, M. F. Multivariate statistical optimization of the ethanol fuel dehydration process using ionic liquids. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, v. 27, n. 2, p. 165-176, 2021. National Library of Serbia. DOI: 10.2298/ciceq200410035c.

CECON, P. R., SILVA, A. R. Introdução à Metodologia de Superfícies de Resposta (Apostila). Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2011.

CHAVES, I. D. G., LÓPEZ, J. R. G., ZAPATA, J. L. G., ROBAYO, A. L., NIÑO, G. R. Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering. 1ª ed. Londres: Springer, 2016.

Chematur AB. Ethanol Derivatives. Disponível em: < www.chematur.se.> Acesso em: 03 abr. 2021

CHEN, G.; LI, S.; JIAO, F.; YUAN, Q. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO_2/γ-Al_2O_3 catalysts in microchannel reactors. Catalysis Today, v. 125, n. 1-2, p. 111-119, 2007. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.01.071.

CHEN, Y.; WU, Y.; TAO, L.; DAI, B.; YANG, M.; CHEN, Z.; ZHU, X. Dehydration reaction of bioethanol to ethylene over modified SAPO catalysts. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 16, n. 5, p. 717-722, 2010. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.07.013.

CHIANESE, A.; ZINNAMOSCA, F. Ethanol Dehydration by Azeotropic Distillation with a Mixed-solvent Entrainer. The Chemical Engineering Journal. Netherlands, p. 59-65, 1990. DOI: 10.1016/0300- 9467(90)80001-S

CHOONG, C. K.; HUANG, L.; ZHONG, Z.; LIN, J.; HONG, L.; CHEN, L. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al_2O_3: ii. acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity. Applied Catalysis A: General, v. 407, n. 1-2, p. 155-162, 2011. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.08.038.

CIFTCI, A.; VARISLI, D.; TOKAY, K. C.; SEZGI, N. A.; DOGU, T. Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts. Chemical Engineering Journal, v. 207-208, p. 85-93, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.04.016.

CREMONEZ, P. A.; TELEKEN, J. G.; MEIER, T. W. Potential of Green Diesel to Complement the Brazilian Energy Production: a review. Energy & Fuels, v. 35, n. 1, p. 176-186, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03805.

CUI, Y.; ZHANG, Z.; SHI, X.; GUANG, C.; GAO, J. Triple-column side-stream extractive distillation optimization via simulated annealing for the benzene/isopropanol/water separation. Separation And Purification Technology, v. 236, p. 116303, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116303.

CHIARAMONTI, D.; PRUSSI, M.; BUFFI, M.; TACCONI, D. Sustainable bio kerosene: process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. Applied Energy, v. 136, p. 767-774, 2014. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.08.065.

DEB, K. Optimization for Engineering Design Algorithms and Examples. 2. ed. New Delhi: Phi Learning Private Limited, 2012. ISBN-978-81-203-4678-9.

DEMOREST, Z. L.; COFFMAN, A.; BALTES, N. J.; STODDARD, T. J.; CLASEN, B. M.; LUO, S.; ZHANG, F. Direct stacking of sequence-specific nuclease-induced mutations to produce high oleic and low linolenic soybean oil. BMC Plant Biol, v. 16, p. 1-8, 2016. DOI:10.1186/s12870-016-0906-1.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. Journal of Quality Technology, v. 12, p. 214-219, 1980. DOI: 10.1080/00224065.1980.11980968

DIAS, M. O. S. Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. Campinas, SP: 2008. 253 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

DOMOK, M; TOTH, M; RASKO, J; ERDOHELYI, A. Adsorption and reactions of ethanol and ethanol–water mixture on alumina-supported Pt catalysts. Applied Catalysis B**:** Environmental, v. 69, n. 3-4, p. 262-272, 2007. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.06.001.

DONNIS, B.; EGEBERG, R. G.; BLOM, P.; KNUDSEN, K. G. Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes. Topics In Catalysis, v. 52, n. 3, p. 229-240, 2009. DOI: 10.1007/s11244-008-9159-z.

DOSUMOV, K.; ERGAZIEVA, G. E.; CHURINA, D. Kh.; TEL'BAEVA, M. M.. Cerium-containing catalysts for converting ethanol into ethylene. Russian Journal Of Physical Chemistry A, v. 88, n. 10, p. 1806-1808, 2014. DOI: 10.1134/s0036024414100094.

DU, Z-Y.; ZHANG, B-B.; CHEN, T-S.; BETANCUR, Y.; LI, W-Y. Conversion of Isobutanol to Olefins and Aromatics over HZSM-5-Based Catalysts: tuning of product selectivity. Energy & Fuels, v. 33, n. 10, p. 10176-10184, 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b02454.

GÓMEZ, E.; CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, I.; DOMÍNGUEZ, A. Physical properties of the ternary mixture ethanol + water + 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride at 298.15 K. Physics and Chemistry of Liquids, v. 44, n. 4, p. 409-417, 2006. DOI: 10.1080/00319100600744993.

EBRAHIMIAQDA, E.; OGDEN, K. L. Simulation and Cost Analysis of Distillation and Purification Step in Production of Anhydrous Ethanol from Sweet Sorghum. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, v. 5, n. 8, p. 6854-6862, 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01082.

EDGAR, T. F., HIMMELBLAU, D. M. AND LASDON L. S., Optimization of Chemical Processes, 2nd Edition, McGraw-Hill International, 2001. ISBN 0-07-039359- 1

EMBRAPA. Dados econômicos - Portal Embrapa. Disponível em: < http://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos >. Acesso em: 01 fev. 2022.

EMBRAPA AGROENERGIA. Biorrefinarias (cartilha). Brasília - DF, 2011. Disponível em:<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/908142/1/biorrefi >. Acesso em: 04 nov. 2019.

EPE. Empresa de Pesquisa energética: Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis (Ano 2020). Rio de Janeiro. Disponível em: < https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/analise-de-conjuntura-dos-biocombustiveis-2020 >. Acesso em: 12 mar. 2022.

VINHADO F. S.; SOUZA, L. M.; GONÇALVES, M. F. “Regulamentação e garantia da qualidade de combustíveis de aviação sustentáveis,” 1º Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação. Natal-RN, 2019.

FAJARDO, H. V.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LIBANORI, R.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V. Synthesis, characterization, and catalytic properties of nanocrystaline Y_2O_3-coated TiO_2 in the ethanol dehydration reaction. Materials Research, v. 15, n. 2, p. 285-290, 2012. DOI: 10.1590/s1516-14392012005000023.

FAN, D.; DAI, D-J.; WU, H-S. Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. Materials, v. 6, n. 1, p. 101-115, 2012. DOI: 10.3390/ma6010101.

FENG, R.; HU, X.; YAN, X.; YAN, Z.; ROOD, M. J. A high surface area mesoporous γ-Al_2O_3 with tailoring texture by glucose template for ethanol dehydration to ethylene. Microporous And Mesoporous Materials, v. 241, p. 89-97, 2017. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.11.035.

FENG, R.; YAN, X.; HU, X. Effects of boron and fluorine modified γ-Al_2O_3 with tailored surface acidity on catalytic ethanol dehydration to ethylene. Journal Of Porous Materials, v. 25, n. 4, p. 1105-1114, 2017. DOI: 10.1007/s10934-017-0522-y.

FERREIRA, S. L. C. Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos. Salvador, BA: Editora e Gráfica Vento Leste, 2015, ISBN 978-85-8140-067-9.

FIGUEIRÊDO, M. F. Obtenção de etanol anidro via destilação extrativa: simulação e otimização. Campina Grande, PB: 2009. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande.

FIGUEROA, J.J.; LUNELLI, B. H.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M.R. Wolf. Improvements on Anhydrous Ethanol Production by Extractive Distillation using Ionic Liquid as Solvent. Procedia Engineering, v. 42, p. 1016-1026, 2012. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.07.493.

FILHO, E. R. P., Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. 1ª. Ed. São Carlos: Editora UFScar, 2015. 88 p. ISBN: 978-85-7600-397-7

FRANKE, M. B. MINLP optimization of a heterogeneous azeotropic distillation process: separation of ethanol and water with cyclohexane as an entrainer. Computers & Chemical Engineering, v. 89, p. 204-221, 2016. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2016.03.027.

FU, J.; Simulation of salt-containing extractive distillation for the system of ethanol/water/ethanediol/kAc. 1. Calculation of the vapor-liquid equilibrium for the salt-containing system. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 43, p. 1274-1278, 2004. DOI: 10.1021/ie0302600

GARBARINO, G.; PEREZ, A. R.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G. A study of the deactivation of low loading Ni/Al_2O_3 steam reforming catalyst by tetrahydrothiophene. Catalysis Communications, v. 38, p. 67-73, 2013. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.04.007.

GARBARINO, G.; TRAVI, I.; PANI, M.; CARNASCIALI, M. M.; BUSCA, G. Pure vs ultra-pure γ-alumina: a spectroscopic study and catalysis of ethanol conversion. Catalysis Communications, v. 70, p. 77-81, 2015. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.07.016.

GARBARINO, G.; WANG, C.; VALSAMAKIS, I.; CHITSAZAN, S.; RIANI, P.; FINOCCHIO, E.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M.; BUSCA, G. Acido-basicity of lanthana/alumina catalysts and their activity in ethanol conversion. Applied Catalysis B: Environmental, v. 200, p. 458-468, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.07.010.

GARCÍA, M. V.; GARBARINO, G.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G.; MARTÍNEZ, C. H.; ESCRIBANO, V. S. Characterization of a mesoporous γ-Al_2O_3 catalyst: influence of their properties on ethanol conversion. Materials Today: Proceedings, v. 5, n. 9, p. 17515-17524, 2018. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.056.

GAZSI, A.; KOÓS, A.; BÁNSÁGI, T.; SOLYMOSI, F.. Adsorption and decomposition of ethanol on supported Au catalysts. Catalysis Today, v. 160, n. 1, p. 70-78, 2011. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.05.007.

GE, Y.; ZHANG, L.; YUAN, X.; GENG, W.; JI, J. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water+ethanol). The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 40, n. 8, p. 1248-1252, 2008. DOI: 10.1016/j.jct.2008.03.016.

GELEYNSE, S.; BRANDT, K.; GARCIA-PEREZ, M.; WOLCOTT, M.; ZHANG, X. The Alcohol-to-Jet Conversion Pathway for Drop-In Biofuels: techno-economic evaluation. Chemsuschem, v. 11, n. 21, p. 3692-3692, 2018. DOI: 10.1002/cssc.201802487.

GIL, I. D.; GÓMEZ, J. M.; RODRÍGUEZ, G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. Computers & Chemical Engineering, v. 39, p. 129-142, 2012. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2012.01.006.

GIL, I. D.; UYAZÁN, A. M.; AGUILAR, J. L.; RODRÍGUEZ, G.; CAICEDO, L. A.. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 25, n. 1, p. 207-215, 2008. DOI: 10.1590/s0104-66322008000100021.

GIL-HORÁN, R. H.; CHAVARRÍA-HERNÁNDEZ, J. C.; QUINTANA-OWEN, P.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.. Ethanol Conversion to Short-Chain Olefins Over ZSM-5 Zeolite Catalysts Enhanced with P, Fe, and Ni. Topics In Catalysis, v. 63, n. 5-6, p. 414-427, 2020. DOI: 10.1007/s11244-020-01229-8.

GOBARA, H. M.; ABOUTALEB, W. A.; HASHEM, K. M.; HASSAN, S. A.; HENEIN, S. A. A novel route for synthesis of α-Fe_2O_3–CeO_2 nanocomposites for ethanol conversion. Journal Of Materials Science, v. 52, n. 1, p. 550-568, 2016. DOI: 10.1007/s10853-016-0353-2.

GOBARA, H. M.; ABOUTALEB, W. A.; HASHEM, K. M.; HASSAN, S. A.; HENEIN, S. A. The Catalytic Performance of Fe_2O_3-CeO_2 Nanocomposite in Ethanol Conversion**.** Egyptian Journal of Chemistry, v. 59, n. 4, p. 445-464, 2016. DOI: 10.21608/ejchem.2016.1180.

GRANBIO. O que é etanol de segunda geração? 2019. Disponível em: < http://www.granbio.com.br/conteudos/perguntas-e-respostas/# > Acesso em: 05 nov. 2019.

GRUBER P. R.; PETERS M. W.; GRIFFITH J. M.; OBAIDI Y. A.; MANZER L. E.; TAYLOR J. D.; HENTON, D. E. Renewable compositions. U.S. Patent 8,378,160, 2013

GUIDECHEM - Chemical Trading Guide, Chemical Dictionary: CAS No. 35487-17-3, Disponível em: < https://www.guidechem.com/encyclopedia/1h-imidazole-1-methyl-hydrochldic44712.html#Properties > Acesso em: < 07. Jul. 2020>

GUNST, D.; ALEXOPOULOS, K.; BORGHT, K.; JOHN, M.; GALVITA, V.; REYNIERS, M-F.; VERBERCKMOES, A. Study of butanol conversion to butenes over H-ZSM-5: effect of chemical structure on activity, selectivity and reaction pathways. Applied Catalysis A: General, v. 539, p. 1-12, 2017. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.03.036.

HEVELING, J.; NICOLAIDES, C. P.; SCURRELL, M. Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerization of ethylene. Applied Catalysis A: General, v. 173, n. 1, p. 1-9, 1998. DOI: 10.1016/s0926-860x(98)00147-1.

HOLCLAJTNER-ANTUNOVIć, I.; USKOKOVIć-MARKOVIć, S.; POPA, A.; JEVREMOVIć, A.; VASILJEVIć, B. N.; MILOJEVIć-RAKIć, M.; BAJUK-BOGDANOVIć, D. Ethanol dehydration over Keggin type tungstophosphoric acid and its potassium salts supported on carbon. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v. 128, n. 1, p. 121-137, 2019. DOI: 10.1007/s11144-019-01625-6.

HOLLAND, C. D. Fundamentals of Multicomponent Distillation. Texas: Mc-grawhill Book Company, p. 663. 1997

HU, Y.; ZHAN, N.; DOU, C.; HUANG, H.; HAN, Y.; YU, D.; HU, Y. Selective dehydration of bio-ethanol to ethylene catalyzed by lanthanum-phosphorous-modified HZSM-5: influence of the fusel. Biotechnology Journal, v. 5, n. 11, p. 1186-1191, 2010. DOI: 10.1002/biot.201000139.

HU, J. Z.; XU, S.; KWAK, J. H.; HU, M. Y.; WAN, C.; ZHAO, Z.; SZANYI, J.; BAO, X.; HAN, X.; WANG, Y. High field 27Al MAS NMR and TPD studies of active sites in ethanol dehydration using thermally treated transitional aluminas as catalysts. Journal of Catalysis, v. 336, p. 85-93, 2016. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.01.006.

Hydrogenics. Hystat Hydrogen Generators. Disponível em: < http://www.hydrogenics.com/docs/default-source/pdf/211-industrial-brochure-english.pdf?sfvrsn=0. > Acesso em: < 25. Jun. 2020>

HUDDLESTON J. G.; VISSER A. E.; REICHERT W. M.; WILLAUER H. D.; BROKER G. A.; ROGERS R. D. Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation. Green Chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource, v. 3(4), p. 156-164. ISSN: 1463-9262

LOPES, J. N. C.; PÁDUA, A. A. H. Molecular Force Field for Ionic Liquids III: imidazolium, pyridinium, and phosphonium cations; chloride, bromide, and dicyanamide anions. The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 39, p. 19586-19592, 2006. DOI: 10.1021/jp063901o.

JIANG, X-C.; WANG, J-F.; LI, C-X.; WANG, L-M.; WANG, Z-H. Vapour pressure measurement for binary and ternary systems containing water methanol ethanol and an ionic liquid 1-ethyl-3-ethylimidazolium diethylphosphate. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 39, n. 6, p. 841-846, 2007. DOI: 10.1016/j.jct.2006.11.013.

JORK, C.; SEILER, M.; BESTE, Y-A.; ARLT, W. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 49, n. 4, p. 852-857, 2004. DOI: 10.1021/je034183r.

MUDIYANSELAGE, K.; AL-SHANKITI, I.; FOULIS, A.; LLORCA, J.; IDRISS, H. Reactions of ethanol over CeO_2 and Ru/CeO_2 catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v. 197, p. 198-205, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.03.065.

KAMSUWAN, T.; JONGSOMJIT, B. Characterization of Different Si- and Al-based Catalysts with Pd Modification and Their Use for Catalytic Dehydration of Ethanol. Journal of Oleo Science, v. 67, n. 8, p. 1005-1014, 2018. DOI: 10.5650/jos.ess18001.

KANCHANALAI, P.; LIVELY, R. P.; REALFF, M. J.; KAWAJIRI, Y. Cost and Energy Savings Using an Optimal Design of Reverse Osmosis Membrane Pretreatment for Dilute Bioethanol Purification. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52, n. 32, p. 11132-11141, 2013. DOI: 10.1021/ie302952p.

KLEIN, B. C.; CHAGAS, M. F.; JUNQUEIRA, T. L.; REZENDE, M. C. A. F.; CARDOSO, T. F.; CAVALETT, O.; BONOMI, A. Techno-economic and environmental assessment of renewable jet fuel production in integrated Brazilian sugarcane biorefineries. Applied Energy, v. 209, p. 290-305, 2018. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.10.079.

KOCAMAN, E.; AKARÇAY, Ö.; BAğLAR, N.; ÇELEBI, S.; UZUN, A. Isobutene oligomerization on MCM-41-supported tungstophosphoric acid. Molecular Catalysis, v. 457, p. 41-50, 2018. DOI: 10.1016/j.mcat.2018.07.013.

KOCHAR N. K.; MERIMS R.; PADIA A. S. Ethylene from ethanol. Chemical Engineering Progress, v. 77, p. 66-70, 1981.

KOUL, R.; KUMAR, N.; SINGH, R. C. A review on the production and physicochemical properties of renewable diesel and its comparison with biodiesel. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, v. 43, n. 18, p. 2235-2255, 2019. DOI: 10.1080/15567036.2019.1646355.

KOURTELESIS, M.; PANAGIOTOPOULOU, P.; LADAS, S.; VERYKIOS, X. E. Influence of the Support on the Reaction Network of Ethanol Steam Reforming at Low Temperatures Over Pt Catalysts. Topics In Catalysis, v. 58, n. 18-20, p. 1202-1217, 2015. DOI: 10.1007/s11244-015-0485-7.

KWAK, J. H.; LEE, J.; SZANYI, J.; PEDEN, C. H. F. Modification of the acid/base properties of γ-Al_2O_3 by oxide additives: an ethanol TPD investigation. Catalysis Today, v. 265, p. 240-244, 2016. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.07.042.

KWON, M-H.; YOON, J. S.; LEE, M.; HWANG, D. W.; KIM, Y.; PARK, M. B.; CHAE, H-J. One-pot cascade ethylene oligomerization using Ni/Siral-30 and H-ZSM-5 catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 572, p. 226-231, 2019. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.12.005.

SAAD, L.; RIAD, M. Characterization of various zinc oxide catalysts and their activity in the dehydration-dehydrogenation of isobutanol. Journal of The Serbian Chemical Society, v. 73, n. 10, p. 997-1009, 2008. DOI: 10.2298/jsc0810997s.

LEE, F. M.; PAHL, R. H. Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, v. 24, n. 1, p. 168-172, 1985. DOI: 10.1021/i200028a029.

LEE, M.; YOON, J. W.; KIM, Y.; YOON, J. S.; CHAE, H-J.; HAN, Y-H.; HWANG, D. W. Ni/SIRAL-30 as a heterogeneous catalyst for ethylene oligomerization. Applied Catalysis A: General, v. 562, p. 87-93, 2018. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.06.004.

LEÓN, M.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Ethanol catalytic condensation over Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcites. Catalysis Today, v. 164, n. 1, p. 436-442, 2011. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.003.

LI, X.; REZAEI, F.; LUDLOW, D. K.; ROWNAGHI, A. A. Synthesis of SAPO-34 ZSM-5 and SAPO-34 Silicalite-1 Core–Shell Zeolite Composites for Ethanol Dehydration. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 57, n. 5, p. 1446-1453, 2018. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b05075.

LIMA, R. A. A PRODUÇÃO DE ENERGIAS RENOVÁVEIS E O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL: UMA ANÁLISE NO CENÁRIO DA MUDANÇA DO CLIMA. Revista Direito E-nergia, Natal, V. 5, ano 4, Jan-jul. 2012. ISSN 2175-6198.

LIU, Y. Catalytic Ethylene Oligomerization over Ni/Al-HMS: a key step in conversion of bioethanol to higher olefins. Catalysts, v. 8, n. 11, p. 537, 2018. DOI: 10.3390/catal8110537.

LOPEZ, J. S.; DAGLE, R. A.; DAGLE, V. L.; SMITH, C.; ALBRECHT, K. O. Oligomerization of ethanol-derived propene and isobutene mixtures to transportation fuels: catalyst and process considerations. Catalysis Science & Technology, v. 9, n. 5, p. 1117-1131, 2019. DOI: 10.1039/c8cy02297f.

MAGNUSSON, H. Process Simulation in Aspen Plus of an Integrated Ethanol and CHP plant. Suécia: 2006. 47 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Energia, Department of Applied Physics And Electronics, Umeå University.

MAI, D. T.; MIKHALENKO, I. I.; PYLININA, A. I. Hydrothermal ethanol conversion on Ag, Cu, Au/TiO_2. Russian Journal of Physical Chemistry A, v. 88, n. 10, p. 1637-1642, 2014. DOI: 10.1134/s0036024414090118.

MANCIO, A. A.; MOTA, S. A. P.; FERREIRA, C. C.; CARVALHO, T. U. S.; NETO, O. S.; ZAMIAN, J. R.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. Separation and characterization of biofuels in the jet fuel and diesel fuel ranges by fractional distillation of organic liquid products. Fuel, v. 215, p. 212-225, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.11.029.

MARKER T. L., KOKAYEFF, P., ABDO, S. F., BALDIRAGHI, F., SABATINO, L. M. F., Production of diesel fuel from renewable feedstocks with lower hydrogen consumption. United States patent. Patent No. 2009/039347 Al. 2009

MARTÍN, M.; GROSSMANN, I. E. Energy optimization of bioethanol production via gasification of switchgrass. Aiche Journal, v. 57, n. 12, p. 3408-3428, 2011. DOI: 10.1002/aic.12544.

MARTINEZ-HERNANDEZ, E.; RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; AMEZCUA-ALLIERI, M. A.; ABURTO, J. Process simulation and techno-economic analysis of bio-jet fuel and green diesel production — Minimum selling prices. Chemical Engineering Research and Design, v. 146, p. 60-70, 2019. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.03.042.

MATEI, G.; MENEGUZZI, C.; WOYANN, L. G.; TODESCHINI, M. H.; TREVIZAN, D. M.; CONTE, J.; BOZI, A. H.; BENIN, G. Oil, protein and fatty acid profiles of Brazilian soybean cultivars in multi-environmental trials. Australian Journal of Crop Science, v. 12, n. 05, p. 686-698, 2018. DOI: 10.21475/ajcs.18.12.05.pne667.

POTTER, M. E.; CHOLERTON, M. E.; KEZINA, J.; BOUNDS, R.; CARRAVETTA, M.; MANZOLI, M.; GIANOTTI, E.; LEFENFELD, M.; RAJA, R. Role of Isolated Acid Sites and Influence of Pore Diameter in the Low-Temperature Dehydration of Ethanol. Acs Catalysis, v. 4, n. 11, p. 4161-4169, 2014. DOI: 10.1021/cs501092b.

MEDEROS-NIETO, F. S.; ELIZALDE-MARTÍNEZ, I.; HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO, R.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; MENA-CERVANTES, V. Y.; RAMÍREZ-JIMÉNEZ, E.; VALLARTA-CARDONA, D. E. Hydrotreating Model Comparison of Raw Castor Oil and its Methyl Esters for Biofuel Production. Chemical Engineering & Technology, v. 42, n. 1, p. 167-173, 2018. DOI: 10.1002/ceat.201700619.

MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH H. Ethanol dehydration by extractive distillation. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v.53, p. 181-188, 1992. DOI: 10.1002/jctb.280530213

MESA, L.; MARTÍNEZ, Y.; BARRIO, E.; GONZÁLEZ, E. Desirability function for optimization of Dilute Acid pretreatment of sugarcane straw for ethanol production and preliminary economic analysis based in three fermentation configurations. Applied Energy, v.198, p. 299-311, 2017. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.03.018

MI, R.; LI, Y.; TIAN, X.; PENG, H.; YANG, B. Dehydration kinetics for coal-based isobutanol on γ-Al_2O_3. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 95, n. 11, p. 2096-2103, 2017. DOI: 10.1002/cjce.22890.

MOHAMMAD, M.; HARI, T. K.; YAAKOB, Z.; SHARMA, Y. C; SOPIAN, K. Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation. Renewable And Sustainable Energy Reviews, v. 22, p. 121-132, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2013.01.026.

MOKHTAR, M; BASAHEL, S. N.; ALI, T. T. Ethanol to hydrocarbons using silver substituted polyoxometalates: physicochemical and catalytic study. Journal Of

Industrial and Engineering Chemistry, v. 20, n. 1, p. 46-53, 2014. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.04.028.

MOON, S.; CHAE, H-J.; PARK, M. B. Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties. Applied Catalysis A: General, v. 553, p. 15-23, 2018. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.01.015.

MORSCHBACKER, A. Bio-Ethanol Based Ethylene. Polymer Reviews, v. 49, n. 2, p. 79-84, 2009. DOI: 10.1080/15583720902834791.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. United States of America: Wiley Series in Probability and Statistics, 1995. ISBN 0-471-58100-3

NEDYALKOVA, R.; CASANOVAS, A.; LLORCA, J.; MONTANÉ, D. Electrophoretic deposition of Co–Me/ZnO (Me=Mn,Fe) ethanol steam reforming catalysts on stainless steel plates. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, n. 6, p. 2591-2599, 2009. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.050.

Negócios sustentáveis (2021) ECB Group. Disponível em: < https://www.ecbgroup.com.br/pt/grupo/bsbios-paraguay/omega-green > Acesso em: 01. Fev. 2022.

NEL. Nel hydrogen electrolysers: The world’s most efficient and reliable electrolysers. 2020.

NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p

NO, S-Y. Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines – A review. Fuel, v. 115, p. 88-96, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.001.

OUYANG, X.; LI, S.; YUE, J.; JIAO, F.; CHEN, G. Influence of precursors on the catalytic activity of alumina for bio-ethanol dehydration in microchannel reactors. International Journal of Global Warming, v. 1, n. 4, p. 456, 2009. DOI: 10.1504/ijgw.2009.029217.

SOARES, P.; CENAMO, M. *Esquema de Redução de Emissões da Aviação Civil Internacional (CORSIA / ICAO): Desafios e Oportunidades para o Brasil*. São Paulo, 2018. ISBN 978-85-64371-29-3

PALACIOS-BERECHE, R.; ENSINAS, A. V.; MODESTO, M.; NEBRA, S. A.. Double-effect distillation and thermal integration applied to the ethanol production process. Energy, v. 82, p. 512-523, 2015. DOI: 10.1016/j.energy.2015.01.062.

PECHSTEIN, J.; NEULING, U.; GEBAUER, J.; KALTSCHMITT, M. Alcohol-to-Jet (ATJ). Biokerosene, p. 543-574, 2017. Springer Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-662-53065-8_21.

PETERS, M. W.; TAYLOR, J. D.; Renewable jet fuel blendstock from isobutanol. U.S. Patent 8,975.461 B2, 2015

PETROBRAS, 2019. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISP: GAV. Disponível em: < http://www.vibraenergia.com.br/sites/default/files/2021-08/seguranca-gav-100-130.pdf > Acesso em: < 01 fev. 2022 >

PETROBRAS, 2020. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - FISPQ: ÓLEO DIESEL A S10 Disponível em: < https://www.vibraenergia.com.br/sites/default/files/2021-08/seguranca-oleo-diesel-A-S10-APF.pdf > Acesso em: < 01 fev. 2022 >

PHUNG, T. K.; BUSCA, G. Ethanol dehydration on silica-aluminas: active sites and ethylene/diethyl ether selectivities. Catalysis Communications, v. 68, p. 110-115, 2015. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.05.009.

PHUNG, T. K.; LAGAZZO, A.; CRESPO, M. Á. R.; ESCRIBANO, V. S.; BUSCA, G. A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol. Journal Of Catalysis, v. 311, p. 102-113, 2014. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.11.010.

PHUNG, T. K.; HERNÁNDEZ, L. P.; BUSCA, G. Conversion of ethanol over transition metal oxide catalysts: effect of tungsta addition on catalytic behaviour of titania and zirconia. Applied Catalysis A: General, v. 489, p. 180-187, 2015. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.10.025.

PHUNG, T. K.; RADIKAPRATAMA, R.; GARBARINO, G.; LAGAZZO, A.; RIANI, P.; BUSCA, G. Tuning of product selectivity in the conversion of ethanol to hydrocarbons over H-ZSM-5 based zeolite catalysts. Fuel Processing Technology, v. 137, p. 290-297, 2015. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.03.012.

PHUNG, T. K.; HERNÁNDEZ, L. P.; LAGAZZO, A.; BUSCA, G. Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: lewis acidity, brønsted acidity and confinement effects. Applied Catalysis A: General, v. 493, p. 77-89, 2015. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.12.047.

PINTO, R.; WOLF-MACIEL M.; LINTOMEN, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. Computers & Chemical Engineering, v. 24, p. 1689-1694, 2000. DOI: 10.1016/S0098- 1354(00)00455-5

PLAZAS-GONZÁLEZ, M.; GUERRERO-FAJARDO, C. A.; SODRÉ, J. R. Modelling and simulation of hydrotreating of palm oil components to obtain green diesel. Journal of Cleaner Production, v. 184, p. 301-308, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.02.275.

PONCE, G. H. S. F.; ALVES, M.; MIRANDA, J. C. C.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Using an internally heat-integrated distillation column for ethanol–water separation for fuel applications. Chemical Engineering Research and Design, v. 95, p. 55-63, 2015. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.01.002.

POPA, A.; SASCA, V.; VERDES, O.; HOLCLAJTNER-ANTUNOVIć, I. Adsorption–desorption and catalytic properties of SBA-15 supported cesium salts of 12-molybdophosphoric acid for the dehydration of ethanol. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v. 115, n. 1, p. 355-375, 2015. DOI: 10.1007/s11144-015-0832-5.

POTTER, M. E.; ASWEGEN, S. V.; GIBSON, E. K.; SILVERWOOD, I. P.; RAJA, R. Spectroscopic investigation into the design of solid–acid catalysts for the low temperature dehydration of ethanol. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 18, n. 26, p. 17303-17310, 2016. DOI: 10.1039/c6cp01209d.

PRIOLLI, R. H. G.; CARVALHO, C. R. L.; BAJAY, M. M.; PINHEIRO, J. B.; VELLO, N. A. Genome analysis to identify SNPs associated with oil content and fatty acid components in soybean. Euphytica, v. 215, 345, 2019. DOI: 10.1007/s10681-019-2378-5

RAMESH, K.; JIE, C.; HAN, Y-F.; BORGNA, A. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Phosphorus Modified H-ZSM-5 Catalysts in Selective Ethanol Dehydration. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 49, n. 9, p. 4080-4090, 2010. DOI: 10.1021/ie901666f.

RAMESH, K.; GOH, Y. L. E.; GWIE, C. G.; JIE, C.; WHITE, T. J.; BORGNA, A. Ethanol dehydration activity on hydrothermally stable LaPxOy catalysts synthesized using CTAB template. Journal Of Porous Materials, v. 19, n. 4, p. 423-431, 2011. DOI: 10.1007/s10934-011-9490-9.

RAVAGNANI, M. A. S. S.; REIS, M. H. M.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M. R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. Process Safety and Environmental Protection, v.88, n.1, p. 67-73. 2009. DOI: 10.1016/j.psep.2009.11.005.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION (RFA). Leading the U.S. Ethanol Industry: 2016. Disponível em: < http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/ statistics/> Acesso em: < 19. nov. 2021>

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. Aiche Journal, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968. DOI: 10.1002/aic.690140124.

RITTIRUAM, M.; JONGSOMJIT, B.; PRASERTHDAM, S. A computational-experimental investigation on high ethylene selectivity in ethanol dehydration reaction found on WO_x/ZrO_2-activated carbon bi-support systems. Scientific Reports, v. 9. 19738. DOI: 10.1038/s41598-019-56373-3.

RUBIÃO, L. E. G. Simulação de processos: passado, presente e future. Simulação de processos: Ferramentas, fronteiras e desafios. Revista Brasileira de Engenharia Química. 2018. v. 34, n.1. ISSN: 0102 – 9843.

SANTILLAN-JIMENEZ, E.; MORGAN, T.; SHOUP, J.; HARMAN-WARE, A. E.; CROCKER, M. Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to

hydrocarbons over Ni–Al layered double hydroxide. Catalysis Today, v. 237, p. 136-144, 2014. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.11.009.

SANTOS, E. M.; PIOVESAN, N. D.; BARROS, E. G.; MOREIRA, M. A. Low linolenic soybeans for biodiesel: characteristics, performance and advantages. Fuel, v. 104, p. 861-864, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.014.

SEILER, M.; JORK, C.; KAVARNOU, A.; ARLT, W.; HIRSCH, R. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids. Aiche Journal, v. 50, n. 10, p. 2439-2454, 2004. DOI: 10.1002/aic.10249.

SHENG, Q.; GUO, S.; LING, K.; ZHAO, L. Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene over Alkali-Treated HZSM-5 Zeolites. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 25, p. 1365 – 1371, 2014. DOI: 10.5935/0103-5053.20140118.

SILVA, G. C. R.; ANDRADE, M. H. C. Simulation of deoxygenation of vegetable oils for diesel-like fuel production in continuous reactor. Biomass Conversion Biorefinary, 2021 DOI: 10.1007/s13399-021-01441-w

SINGH, A.; RANGAIAH, G. P. Review of Technological Advances in Bioethanol Recovery and Dehydration. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.56, n. 18, p. 5147-5163, 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b0027

SINGH, D.; SUBRAMANIAN, K. A.; GARG, M. Comprehensive review of combustion, performance and emissions characteristics of a compression ignition engine fueled with hydroprocessed renewable diesel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 81, p. 2947-2954, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.06.104.

SNÅRE, M.; KUBIčKOVÁ, I.; MÄKI-ARVELA, P.; CHICHOVA, D.; ERÄNEN, K.; MURZIN, D.Yu. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. Fuel, v. 87, n. 6, p. 933-945, 2008. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.06.006.

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. DOI: 10.1016/j.joei.2017.10.008.

SOUZA, T. A. Z.; PINTO, G. M.; JULIO, A. A. V.; CORONADO, C. J. R.; PEREZ-HERRERA, R.; SIQUEIRA, B. O. P. S.; COSTA, R. B. R.; ROBERTS, J. J.; PALACIO, J. C. E. Biodiesel in South American countries: a review on policies, stages of development and imminent competition with hydrotreated vegetable oil. Renewable And Sustainable Energy Reviews, v. 153, p. 111755, 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111755.

SOYKAL, I. I.; SOHN, H.; OZKAN, U. S. Effect of Support Particle Size in Steam Reforming of Ethanol over Co/CeO_2 Catalysts. Acs Catalysis, v. 2, n. 11, p. 2335-2348, 2012. DOI: 10.1021/cs3004159.

SRINIVASAN, P.; KHIVANTSEV, K.; TENGCO, J.; ZHU, H.; BRAVO-SUÁREZ, J. Enhanced ethanol dehydration on γ-Al_2O_3 supported cobalt catalyst. Journal of Catalysis, v. 373, p. 276-296, 2019. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.03.024.

STATSOFT, Inc. STATISTICA (data analysis software system), version 8.0. www.statsoft.com, 2007.

STOFFELS, M. A.; KLAUCK, F. J. R.; HAMADI, T.; GLORIUS, F.; LEKER, J. Technology Trends of Catalysts in Hydrogenation Reactions: a patent landscape analysis. Advanced Synthesis & Catalysis, v. 362, n. 6, p. 1258-1274, 2020. DOI: 10.1002/adsc.201901292.

TAYLOR, J. D.; JENNI, M. M.; PETERS, M. W. Dehydration of Fermented Isobutanol for the Production of Renewable Chemicals and Fuels. Topics In Catalysis, v. 53, n. 15-18, p. 1224-1230, 2010. DOI: 10.1007/s11244-010-9567-8.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. Quimica Nova, v. 29, p. 338–350, 2006.

THYSSENKRUPP. Hydrogen from large-scale electrolysis (brochure). 2020. Disponível em: < https://d2zo35mdb530wx.cloudfront.net/_binary/UCPthyssenkruppBAISUhdeChlorineEngineers/en/products/water-electrolysis-hydrogen-production/focus-on-hydrogen/link-thyssenkrupp_Hydrogen_Water_Electrolysis_and_green_chemicals.pdf > Acesso em: < 19. Ago. 2021>

TRIPODI, A.; BELOTTI, M.; ROSSETTI, I. Bioethylene Production: from reaction kinetics to plant design. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, v. 7, n. 15, p. 13333-13350, 2019. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02579.

UYAZÁN, A. M.; GIL, I. D.; AGUILAR, J.; RODRÍGUEZ, G.; CAICEDO, L. A. Producción de alcohol carburante por destilatión extractiva: Simulación del processo con glicerol. Revista Ingeniería e Investigación, v. 26, n. 1, p.45-50, 2006. ISSN: 0120-5609

VARISLI, D.; DOGU, T.; DOGU, G. Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. Chemical Engineering Science, v. 62, n. 18-20, p. 5349-5352, 2007. DOI: 10.1016/j.ces.2007.01.017.

VERIANSYAH, B.; HAN, J. Y.; KIM, S. K.; HONG, S-A.; KIM, Y. J.; LIM, J. S.; SHU, Y-W.; OH, S-G.; KIM, J. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: effect of catalysts. Fuel, v. 94, p. 578-585, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.10.057.

VICARI, M.; WALTER, M.; DILLING, S. Catalytic gas-phase hydrogenation. U.S. Patent US OO603751OA. 2000.

WANG W-C.; TAO, L.; MARKHAM, J.; ZHANG, Y.; TAN, E.; BATAN, L.; WARNER, L.; BIDDY, M. Review of Biojet Fuel Conversion Technologies. National Renewable Energy Laboratory, Technical Report. NREL/TP-5100-66291. Jul. 2016. Disponível em: < https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66291.pdf.> Acesso em : 20. Mar. 2020>

WANG, F.; LUO, M.; XIAO, W. Catalytic Performance and Coking Behavior of a Submicron HZSM-5 Zeolite in Ethanol Dehydration. Chinese Journal of Chemistry, v. 29, n. 7, p. 1326-1334, 2011. DOI: 10.1002/cjoc.201180250.

WANG, Z.; O'DELL, L. A.; ZENG, X.; LIU, C.; ZHAO, S.; ZHANG, W.; GABORIEAU, M.; JIANG, Y.; HUANG, J. Insight into Three-Coordinate Aluminum Species on Ethanol-to-Olefin Conversion over ZSM-5 Zeolites. Angewandte Chemie International Edition, v. 58, n. 50, p. 18061-18068, 2019. DOI: 10.1002/anie.201910987.

WOYANN, L. G.; MEIRA, D.; ZDZIARSKI, A. D.; MATEI, G.; MILIOLI, A. S.; ROSA, A. C.; MADELLA, L. A.; BENIN, G. Multiple-trait selection of soybean for biodiesel production in Brazil. Industrial Crops and Products, v. 140, p. 111721, 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111721.

WU, C-Y.; WU, H-S. Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM-5 Catalyst. Acs Omega, v. 2, n. 8, p. 4287-4296, 2017. DOI: 10.1021/acsomega.7b00680.

WU, L.; ZHOU, T.; CUI, Q.; WANG, H.; HU, Y.; HUANG, H. The Catalytic Dehydration of Bio-ethanol to Ethylene on SAPO-34 Catalysts. Petroleum Science and Technology, v. 31, n. 22, p. 2414-2421, 2013. DOI: 10.1080/10916466.2011.572102.

WU, L.; SHI, X.; CUI, Q.; WANG, H.; HUANG, H. Effects of the SAPO-11 synthetic process on dehydration of ethanol to ethylene. Frontiers Of Chemical Science and Engineering, v. 5, n. 1, p. 60-66, 2010. DOI: 10.1007/s11705-010-0540-7.

XIA, W.; WANG, F.; WANG, L.; WANG, J.; MU, X.; CHEN, K. High Performance SiO_2–ZrO_2 Binary Oxide for Ethanol Conversion to Ethylene. Catalysis Letters, v. 148, n. 10, p. 3024-3034, 2018. DOI: 10.1007/s10562-018-2500-7.

XU, J. Development of high selectivity catalysts for preparing ethylene from ethanol dehydration. Chemical Reaction Engineering and Technology, v. 27, p. 64−67, 2011.

XU, Z.; CHADA, J. P.; XU, L.; ZHAO, D.; ROSENFELD, D. C.; ROGERS, J. L.; HERMANS, I.; MAVRIKAKIS, M.; HUBER, G. W. Ethylene Dimerization and Oligomerization to 1-Butene and Higher Olefins with Chromium-Promoted Cobalt on Carbon Catalyst. Catalysis, v. 8, p. 2488 – 2497, 2018. DOI: 10.1021/acscatal.7b03205.

YAKOVLEVA, I. S.; BANZARAKTSAEVA, S. P.; OVCHINNIKOVA, E. V.; CHUMACHENKO, V. A.; ISUPOVA, L. A. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene. Catalysis in Industry, v. 8, n. 2, p. 152-167, 2016. DOI: 10.1134/s2070050416020148.

YANG, A.; ZOU, H.; CHIEN, I-L.; WANG, D.; WEI, S.; REN, J.; SHEN, W. Optimal Design and Effective Control of Triple-Column Extractive Distillation for Separating Ethyl Acetate/Ethanol/Water with Multiazeotrope. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 58, n. 17, p. 7265-7283, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00466.

YANG, J.; XIN, Z.; HE, Q.; CORSCADDEN, K.; NIU, H. An overview on performance characteristics of bio-jet fuels. Fuel, v. 237, p. 916-936, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.10.079.

YANG, X-L.; WARD, J. D. Extractive Distillation Optimization Using Simulated Annealing and a Process Simulation Automation Server. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 57, n. 32, p. 11050-11060, 2018. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00711.

YANG, X.; GUO, F.; XUE, S.; WANG, X. Carbon distribution of algae-based alternative aviation fuel obtained by different pathways. Renewable And Sustainable Energy Reviews, v. 54, p. 1129-1147, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.045.

ZHAN, N.; HU, Y.; LI, H.; YU, D.; HAN, Y.; HUANG, H. Lanthanum–phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: a comparative analysis. Catalysis Communications, v. 11, n. 7, p. 633-637, 2010. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.01.011.

ZHANG, B.; WU, J.; YANG, C.; QIU, Q.; YAN, Q.; LI, R.; WANG, B.; WU, J.; DING, Y. Recent Developments in Commercial Processes for Refining Bio-Feedstocks to Renewable Diesel. Bioenergy Research, v. 11, n. 3, p. 689-702, 2018. DOI: 10.1007/s12155-018-9927-y.

ZHANG, D.; WANG, R.; YANG, X. Effect of P Content on the Catalytic Performance of P-modified HZSM-5 Catalysts in Dehydration of Ethanol to Ethylene. Catalysis Letters, v. 124, n. 3-4, p. 384-391, 2008. DOI: 10.1007/s10562-008-9481-x.

ZHANG, L.; GE, Y.; JI, D.; JI, J. Experimental Measurement and Modeling of Vapor−Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Ionic Liquids: a case study for the system water + ethanol + 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride. Journal Of Chemical & Engineering Data, v. 54, n. 8, p. 2322-2329, 2009. DOI: 10.1021/je900002p.

ZHANG, M.; YU, Y. Dehydration of Ethanol to Ethylene. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52, n. 28, p. 9505-9514, 2013. DOI: 10.1021/ie401157c.

ZHANG, X.; WANG, R.; YANG, X.; ZHANG, F. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. Microporous and Mesoporous Materials, v. 116, n. 1-3, p. 210-215, 2008. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.04.004.

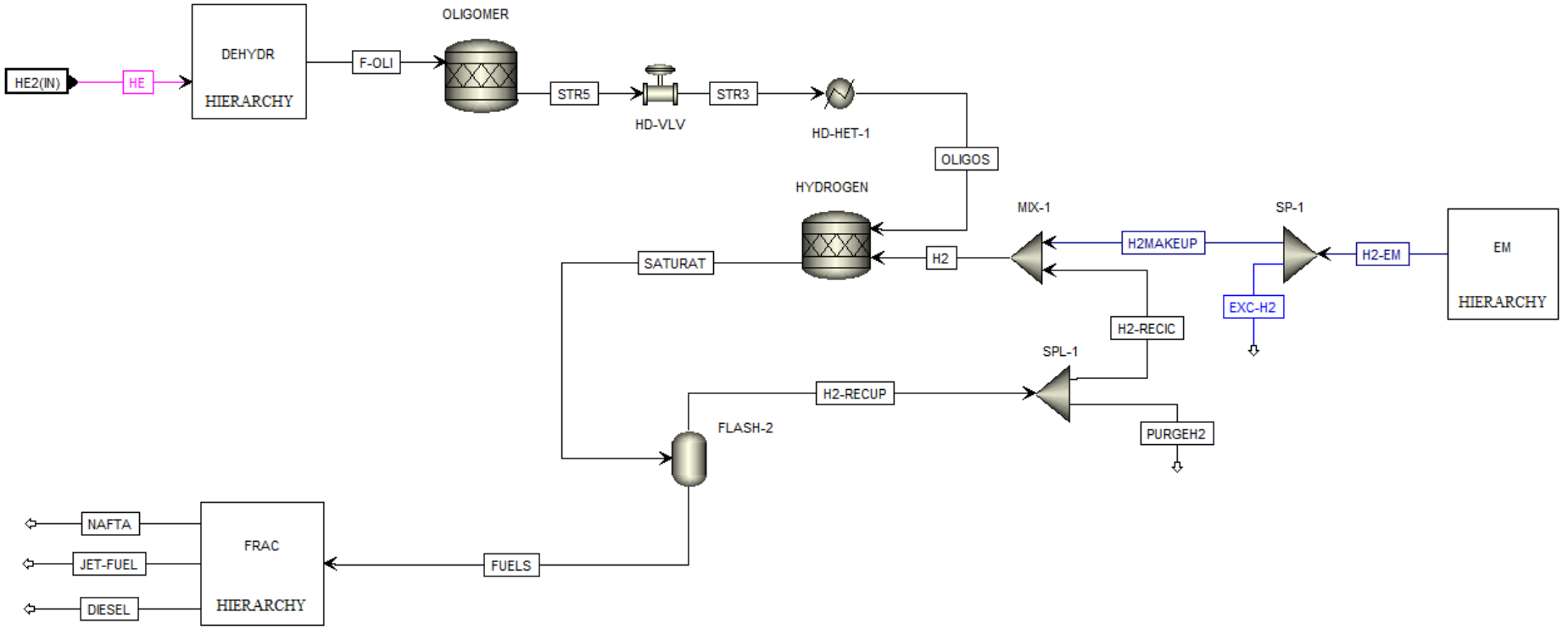
ZHU, Z.; RI, Y.; LI, M., JIA, H., WANG, Y.; WANG, Y. Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 1, n. 109, p.190-198, 2016. DOI: 10.1016/j.cep.2016.09.009

APÊNDICE A – PLANILHA EXCEL PARA CALCULAR A VAZÃO TEÓRICA E ELETRICIDADE NECESSÁRIA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE VINHAÇA

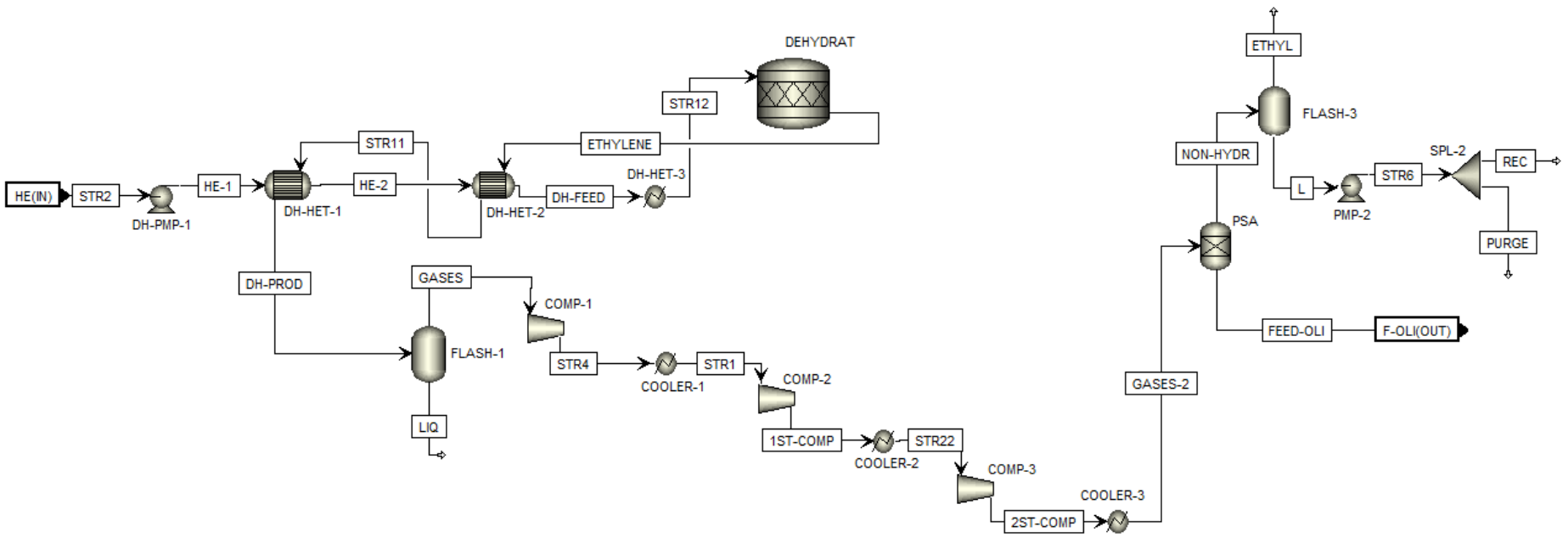
K23 | =SOMA(D23:J23)

	A	B	D	E	F	G	H	I	J	K
1		Componente	Ácido Acético	Etanol	Glicose	Glicerol	Álcool Isoamílico	Isobutanol	Ácidos Orgânicos	TOTAL
2		kg/h	387,259	115,505	141,319	3565,527	0,001	0,002	3792,618	8.002,231
3		g/dia	9.294.216	2.772.120	3.391.656	85.572.648	24	48	91.022.832	
4		e/mol	8	12	24	14	30	24	18	
5		MM	60,05	46,07	180,16	92,09	88,15	74,12	174,11	
6		mol/dia	154.775	60.172	18.826	929.228	0,27	0,65	522.789	
7		e mol/dia	1.238.197	722.063	451.819	13.009.198	8,17	15,54	9.410.206	
8		Coulombs/dia	1,19E+11	6,97E+10	4,36E+10	1,26E+12	7,88E+05	1,50E+06	9,08E+11	
9		Corrente, A	1.382.940	806.471	504.636	14.529.949	9,12	17,36	10.510.242	
10	100% Eficiência	Voltagem	1	1	1	1	1	1	1	
11	100% Eficiência	Eletricidade necessária, W	1.382.940	806.471	504.636	14.529.949	9,1227	17,3592	10.510.242	27.734.264
12	100% Eficiência	Produção de Hidrogênio, g/dia	1.238.197	722.063	451.819	13.009.198	8,1679	15,5424	9.410.206	
13	100% Eficiência	Produção de Hidrogênio, mol/dia	619.098	361.031	225.910	6.504.599	4,0839	7,7712	4.705.103	
14	100% Eficiência	Produção de Hidrogênio, L/dia	13.867.806	8.087.105	5.060.375	145.703.021	91,4804	174,0745	105.394.308	
15		Produção de H2, kg/h	52	30	19	542	0,0003	0,0006	392	1.035
16		Biodegradabilidade, %	0,70							
17		Eficiência Coulométrica, %	0,75							
18		Eficiência de conversão no cátodo, %	0,85							
19		Voltagem	0,6							
20		Eletricidade necessária, W	435.626	254.038	158.960	4.576.934	3	5	3.310.726	8.736.293
21		Produção de Hidrogênio, mol/dia	276.273	161.110	100.812	2.902.677	2	3	2.099.652	
22		Produção de Hidrogênio,L/dia	6.188.508	3.608.871	2.258.192	65.019.973	41	78	47.032.210	
23		Produção de H2, kg/h	23	13	8	242	0,00015	0,00029	175	462
24										

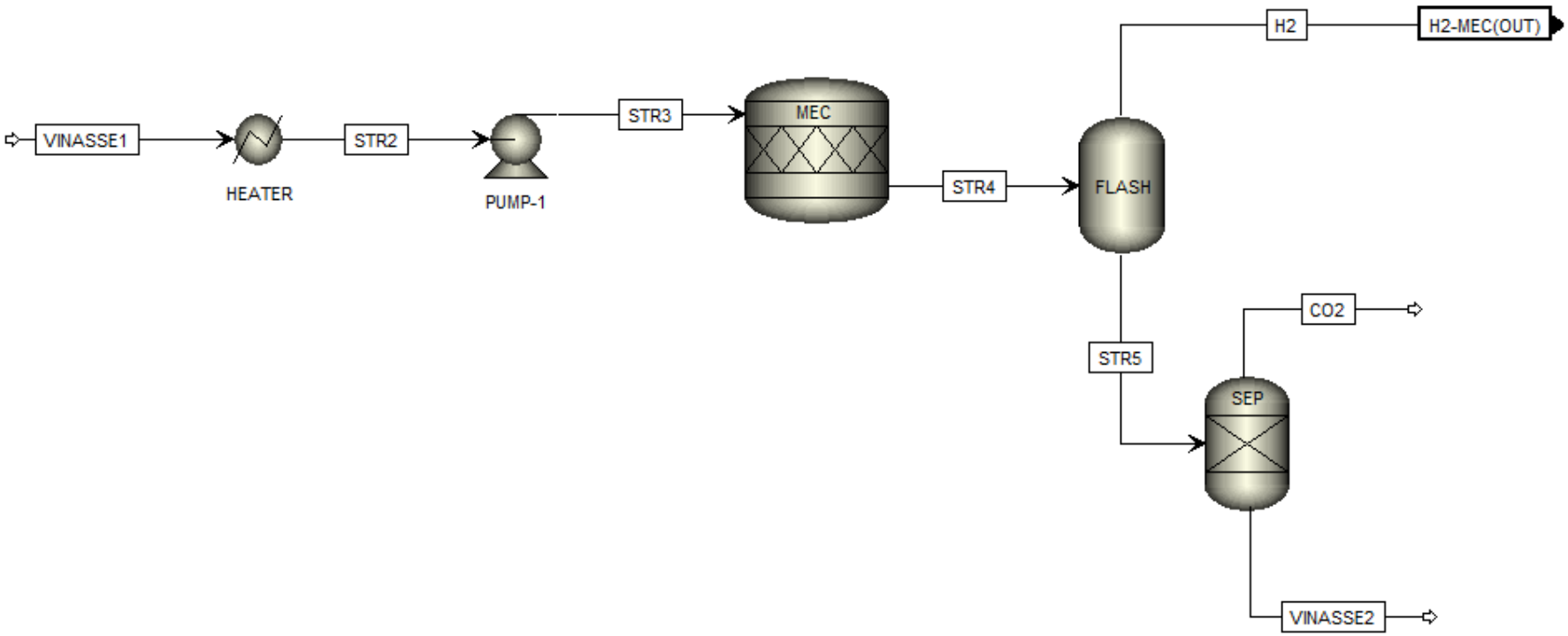
APÊNDICE B – SIMULAÇÃO ATJ MODIFICADA: FLUXOGRAMA GERAL



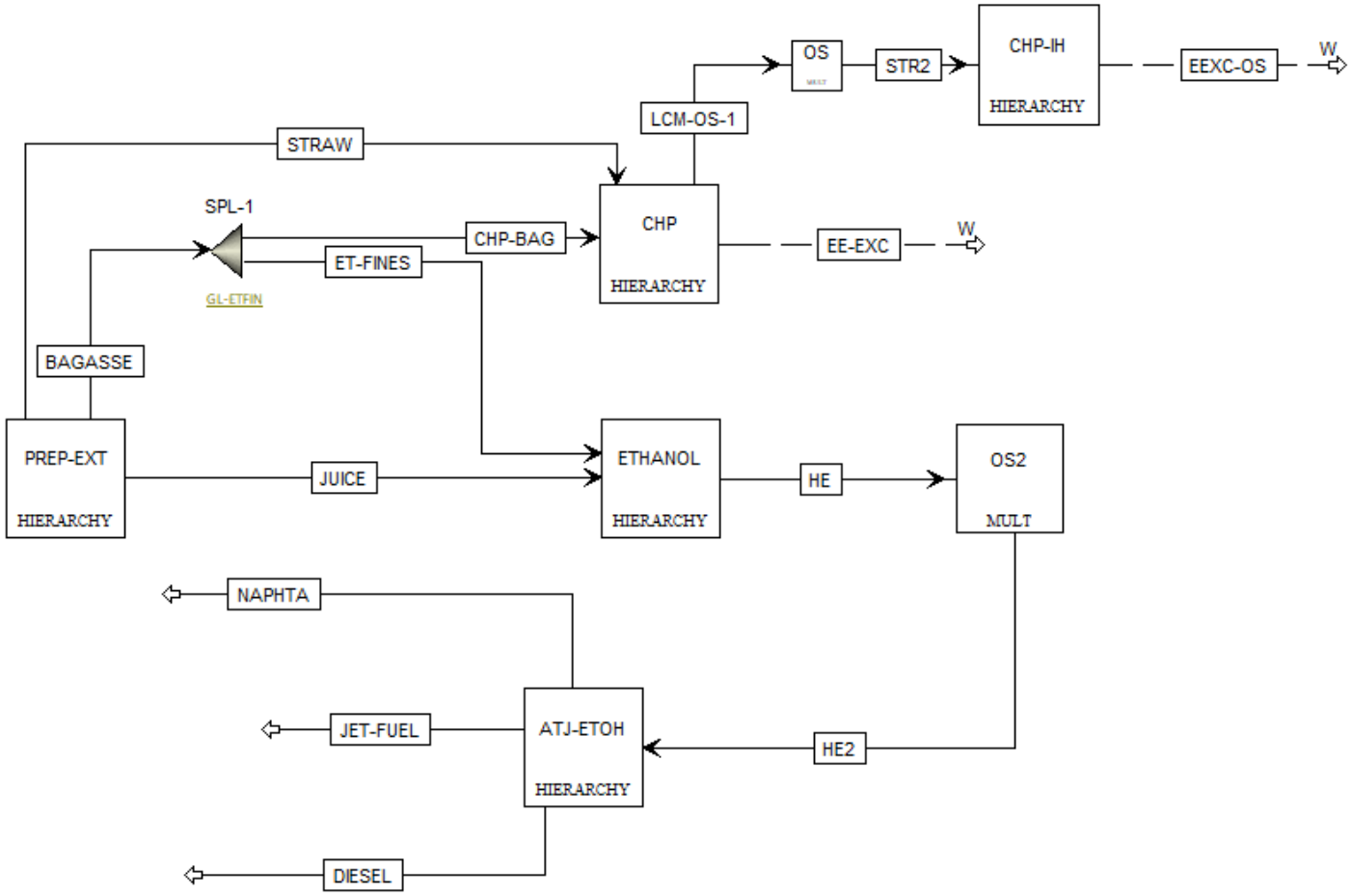
APÊNDICE C – SIMULAÇÃO ATJ MODIFICADA: HIERARQUIA DA DESIDRATAÇÃO



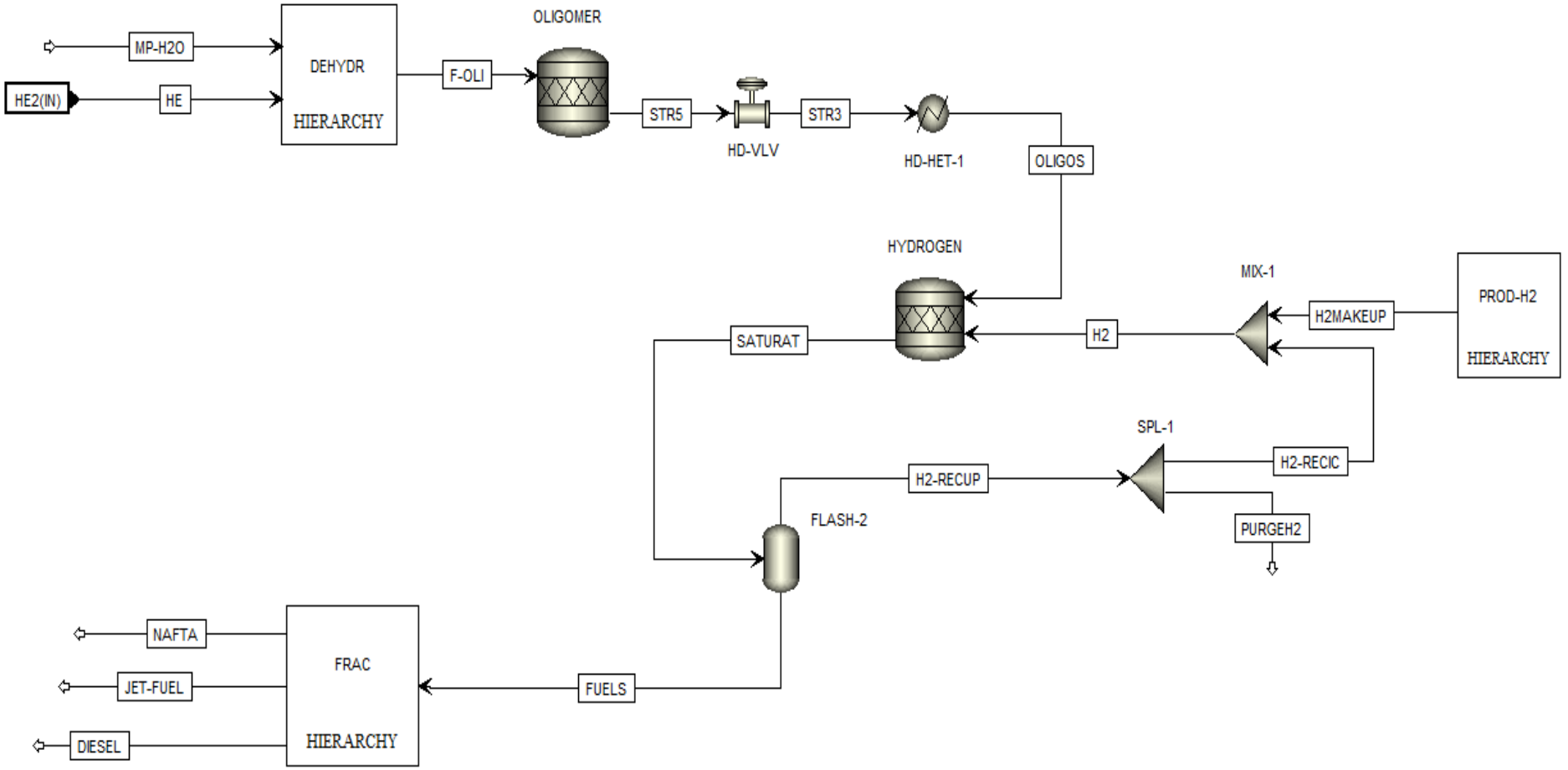
APÊNDICE D – SIMULAÇÃO ATJ MODIFICADA: HIERARQUIA DA ELETRÓLISE MICROBIANA



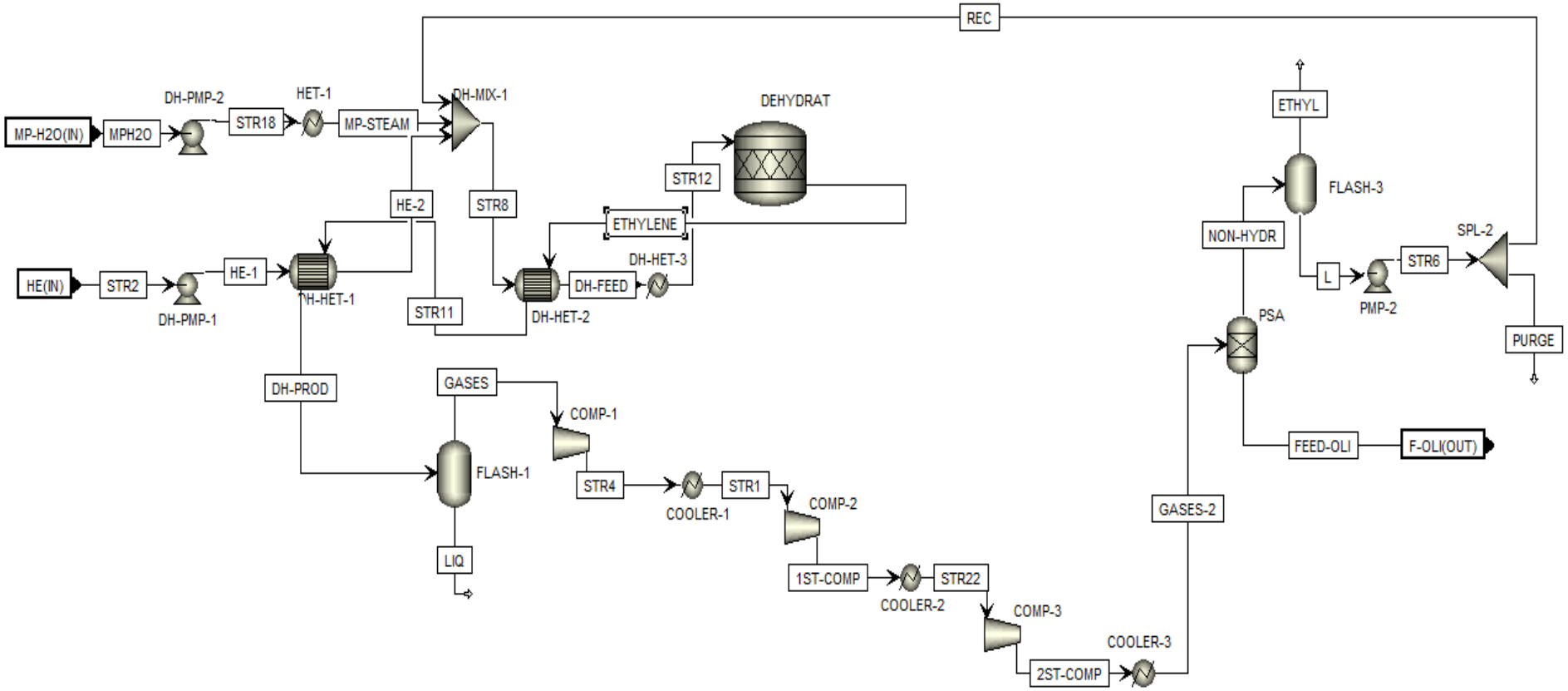
ANEXO A – FLUXOGRAMA GERAL DE UMA BIORREFINARIA INTEGRADA AO PROCESSO ATJ (KLEIN *ET AL*., 2018).



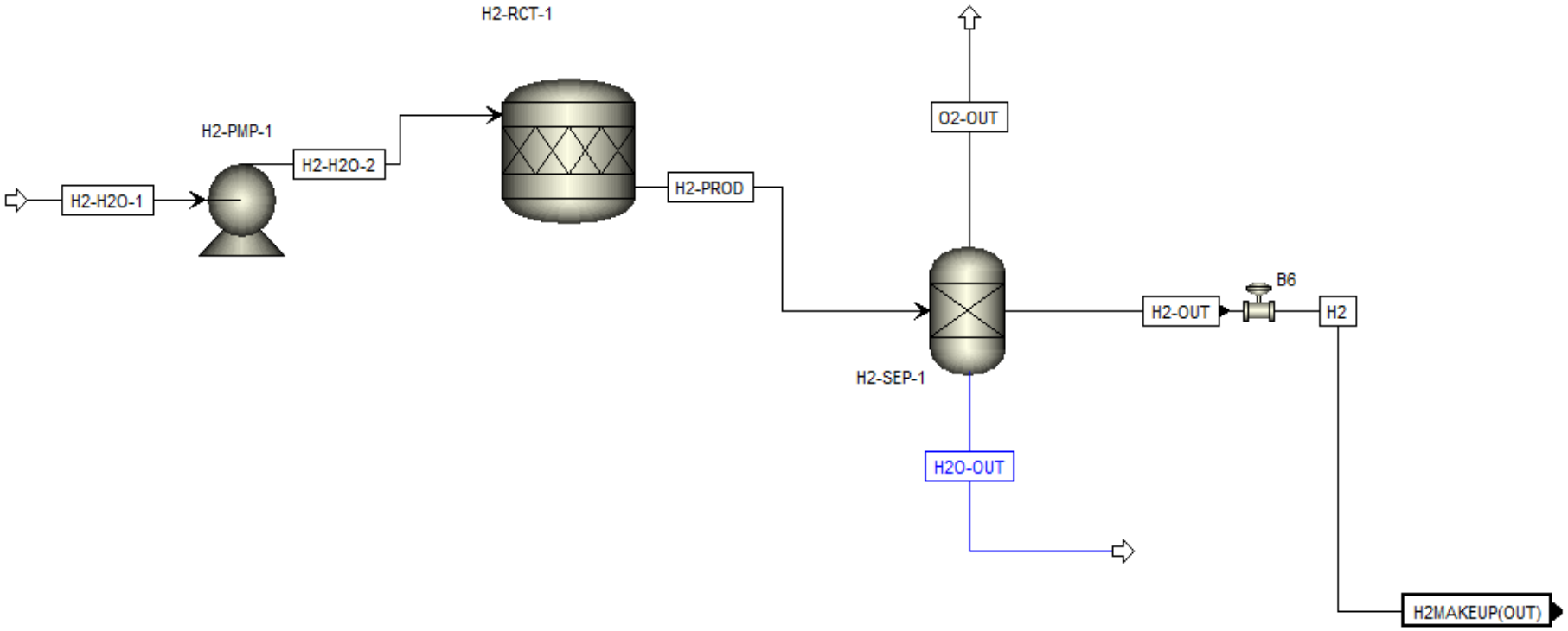
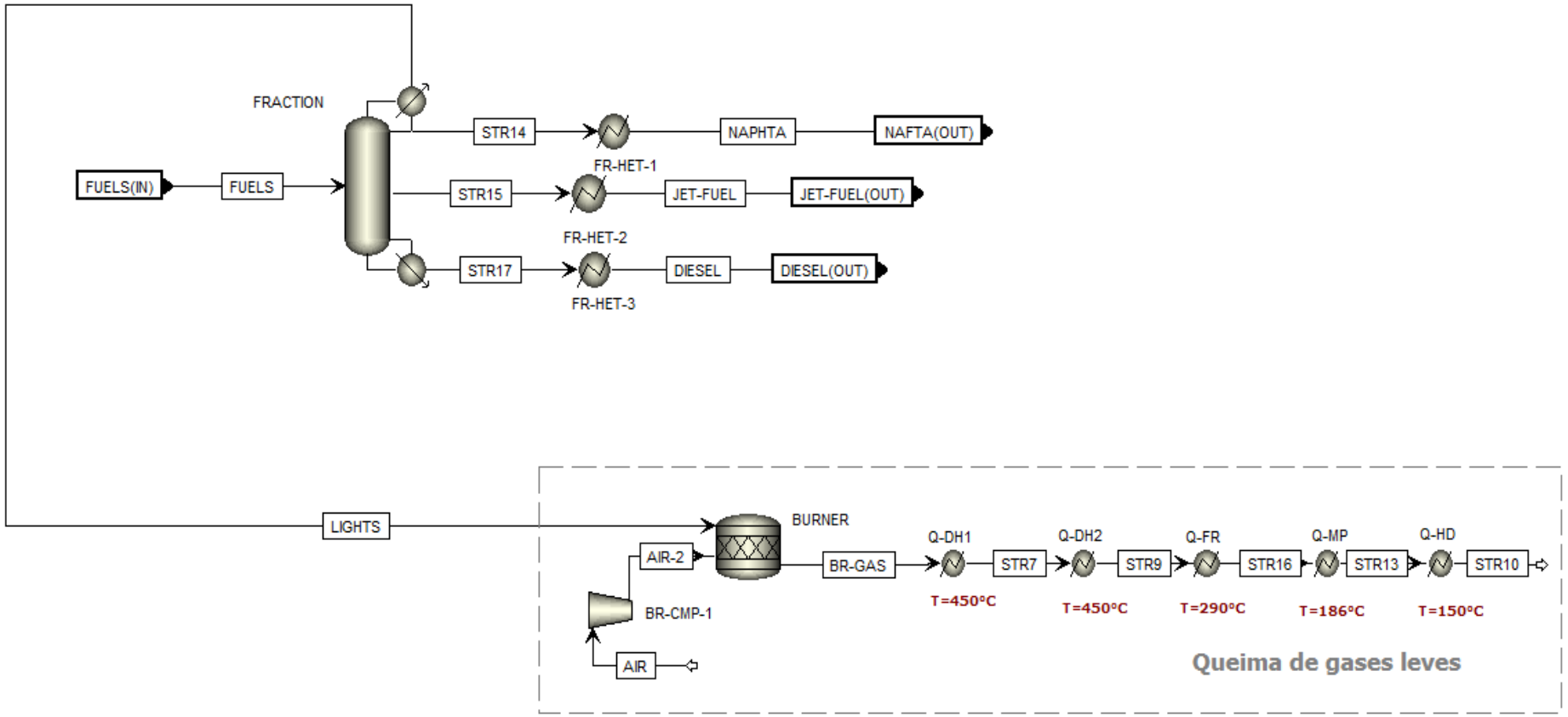
ANEXO B – SIMULAÇÃO ATJ POR KLEIN *ET AL.* (2018): FLUXOGRAMA GERAL



ANEXO C – SIMULAÇÃO ATJ POR KLEIN *ET AL.* (2018): HIERARQUIA DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO



ANEXO D – SIMULAÇÃO ATJ POR KLEIN *ET AL.* (2018): HIERARQUIA DO PROCESSO DE ELETRÓLISE DA ÁGUA



ANEXO E – SIMULAÇÃO ATJ POR KLEIN *ET AL.* (2018): HIERARQUIA DO PROCESSO DE FRACIONAMENTO