

Simulation of a catalytic deoxygenation reaction of fatty acids to produce biohydrocarbons and evaluation of the influence of reaction parameters on the conversion and selectivity of products

Simulação de uma reação de desoxigenação catalítica de ácidos graxos para produção de bio-hidrocarbonetos e avaliação da influência de parâmetros de reação na conversão e na seletividade dos produtos

Article Info:

Article history: Received 2024-03-19 / Accepted 2024-05-08 / Available online 2024-05-08

doi: 10.18540/jcecv110iss3pp18512



Rafael Mesquita de Moura

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7477-253X>

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: rafamesq.moura@gmail.com

Bruna Xisto Silva Sampaio

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6636-4785>

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: brunaxisto12@gmail.com

Isabella Diniz Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-4614-7601>

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: isabella.dinizoliveira@gmail.com

Josué Furbino de Melo

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-4803-3672>

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: josuufmg@gmail.com

Brunela Pereira da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2560-6968>

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: brunelapereira@gmail.com

Fernando Cotting

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5980-0078>

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: fernando@deq.ufmg.br

Daniel Bastos de Rezende

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5638-8249>

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: daniel@deq.ufmg.br

Resumo

Atualmente, nota-se uma urgência na busca de fontes renováveis de energia, como as derivadas de biomassa. Tal busca não se limita apenas à minimização das emissões dos gases de efeito estufa, mas também está relacionada à escassez de combustíveis fósseis. O propósito deste estudo é investigar e analisar a produção de bio-hidrocarbonetos a partir de ácidos graxos, através da simulação da reação de desoxigenação no simulador de processos químicos DWSim. Nesta simulação, selecionou-se um reator de desoxigenação catalítica contínuo do tipo tanque agitado com leito fluidizado, buscando compreender a influência dos parâmetros de operação nessa reação. Os

parâmetros avaliados foram temperatura, pressão, alimentação de hidrogênio e razão de catalisador/ácido graxo. Para esta simulação, adotou-se a alimentação de hidrogênio e ácido esteárico como matérias-primas, com foco na produção de heptadecano e octadecano. A lei de velocidade foi escolhida a partir de extensa revisão da literatura, bem como as condições de reação. O modelo cinético utilizado como referência foi desenvolvido a partir de reações do ácido esteárico e hidrogênio, na presença de NiMo/Al₂O₃ como catalisador. Utilizou-se como base uma alimentação de ácido esteárico de $2,4 \times 10^4 \text{ m}^3 \text{ ano}^{-1}$, valor médio de alimentação de matéria-prima graxa praticado em plantas de biodiesel no estado de Minas Gerais, Brasil. A partir da variação destes parâmetros para uma análise de sensibilidade, tendo a conversão como resposta-chave, definiram-se as seguintes condições ótimas de operação: temperatura de 650 K, pressão de 50 bar, alimentação de hidrogênio molecular de $4,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e massa de catalisador de 8 kg. Sob essas novas circunstâncias, a conversão de ácido esteárico atingiu um valor de 99,23 %. A simulação desta reação nos permitiu entender o efeito dos principais parâmetros reacional nos produtos da reação, se mostrando uma ferramenta importante e robusta, a ser utilizada em projetos e análises de viabilidade de plantas e biorrefinarias.

Palavras-chave: Ácido esteárico. Desoxigenação. Simulação. Biorrefinaria. Bio-hidrocarbonetos.

Abstract

Nowadays, there has been an urgency in the search for sustainable energy sources, such as those derived from biomass. This search is not only limited to minimizing greenhouse gas emissions but is also related to the increasing scarcity of fossil fuels. This work aims to investigate and analyze the production of bio-hydrocarbons from fatty acids through the simulation of the deoxygenation reaction by the DWSim software. In this simulation, a continuous catalytic deoxygenation reactor of the stirred tank with fluidized bed type was selected, aiming to understand the influence of operating parameters on this reaction. The parameters evaluated were temperature, pressure, hydrogen feed, and catalyst mass. For this simulation, hydrogen and stearic acid were chosen as feedstocks, focusing on the heptadecane and octadecane production. The rate law was chosen based on an extensive literature review, as well as reaction conditions. The kinetic model used as a reference was based on reactions of stearic acid and hydrogen in the presence of NiMo/Al₂O₃ as a catalyst. A stearic acid feed of $2.4 \times 10^4 \text{ m}^3 \text{ year}^{-1}$ was used as a base, representing the average feed of fatty raw material practiced in biodiesel plants located in the state of Minas Gerais, Brazil. From the variation of these parameters for a sensitivity analysis, with conversion as the key response, the following optimal operating conditions were defined: temperature of 650 K, pressure of 50 bar, molecular hydrogen feed of $4.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, and catalyst mass of 8 kg. Under these new circumstances, the conversion of stearic acid reached a value of 99.23 %. The simulation of this reaction allowed us to understand the effect of the main reaction parameters on the reaction products, proved to be an important and robust tool to be used in projects and feasibility analyses of plants and biorefineries.

Keywords: Stearic acid. Deoxygenation. Simulation. Biorefinery. Biohydrocarbons.

1. Introdução

No contexto de matriz energética, a biomassa constitui uma fonte de energia renovável e ecologicamente sustentável que se origina de materiais orgânicos e está naturalmente e amplamente disponível. Como exemplo de biomassa, citam-se resíduos de madeira, esterco, óleos vegetais e até mesmo resíduos urbanos. A partir dessa biomassa, podem ser obtidos os chamados biocombustíveis, que se apresentam como uma alternativa sustentável e renovável àqueles provenientes de fontes fósseis. Além disso, seu processamento em biorrefinarias pode gerar, além de biocombustíveis, outros produtos químicos importantes que, atualmente, são obtidos do petróleo (Nogueira et al., 2020).

As biorrefinarias podem ser caracterizadas como instalações industriais especializadas que se assemelham, em muitos aspectos, às refinarias de petróleo tradicionais. Porém, diferentemente do processamento do petróleo bruto, as biorrefinarias se dedicam à transformação de matérias-primas

renováveis, tais como a biomassa, os resíduos agrícolas e outros recursos biológicos, em uma ampla gama de produtos de maior valor agregado, incluindo biocombustíveis, produtos químicos, plásticos biodegradáveis e até mesmo alimentos (Alvim et al., 2014).

Ácidos graxos, provenientes de óleos vegetais e gorduras animais, têm sido muito utilizados como matérias-primas para produção de biocombustíveis e outros produtos químicos em biorrefinarias. Especificamente, para a produção dos chamados biocombustíveis *drop-in*, como o diesel verde e o bioquerosene, estes ácidos graxos precisam passar por reações de *upgrading*, como a desoxigenação. Os biocombustíveis *drop-in* são uma categoria singular dos biocombustíveis, em que são projetados para serem compatíveis e quimicamente idênticos aos combustíveis fósseis existentes, sem a necessidade de modificações significativas nos motores ou em infraestruturas de combustão e de distribuição (van Dyk et al., 2019).

Os óleos e as gorduras são uma mistura de ácidos graxos de diferentes tamanhos e grau de insaturação que, devido ao elevado teor de oxigênio em sua composição, podem impactar negativamente em seu uso direto como combustível líquido. Questões como alta corrosividade, baixo poder calorífico e instabilidade térmica são atribuídas à presença de compostos oxigenados. Portanto, as reações de desoxigenação se tornam uma etapa necessária para transformar essa matéria-prima em um combustível *drop-in* (Kay Lup et al., 2017). Existem, na literatura científica, diversos trabalhos sobre a cinética das reações de desoxigenação de ácidos graxos, visando a produção de bio-hidrocarbonetos, nas mais diversas condições reacionais. Em estudos focados na cinética, para levantamento de leis de velocidade, é comum o uso de um composto modelo constituído por ácidos graxos livres isolados, como o ácido esteárico (Arora et al., 2019; Castagnari Willimann Pimenta et al., 2021; Jenišťová et al., 2017; Kumar et al., 2014), ácido graxo saturado contendo 18 átomos de carbono (Cheah et al., 2022). Além da matéria-prima, o tipo de catalisador e as condições de reação são amplamente estudados (Arend et al., 2011; Castagnari Willimann Pimenta et al., 2021; Cheah et al., 2022; Jenišťová et al., 2017; Kay Lup et al., 2017; Kong et al., 2020; Kubička & Kaluža, 2010; Kumar et al., 2014; Lin et al., 2023; Snåre et al., 2008).

O presente artigo tem o propósito principal de realizar simulações utilizando o DWSim, um simulador de processos químicos industriais *open-source*, para avaliar o processo de desoxigenação catalítica de ácidos graxos e a influência dos parâmetros temperatura de reação, pressão no reator, massa de catalisador, alimentação de hidrogênio e tempo de residência na conversão e na distribuição dos produtos. Para isso, adotou-se a lei de velocidade desenvolvida por Arora et al. (2019), que utiliza NiMo/Al₂O₃ como catalisador e ácido esteárico com material graxo.

A simulação de processos desempenha um papel crucial em diversos problemas relacionados à engenharia, além de facilitar a elaboração de projetos que envolvem processos químicos e/ou bioquímicos por permitirem a investigação das plantas químicas previamente a grandes investimentos em sua construção, reduzindo os custos e antecipando os problemas.

2. Materiais e Métodos

2.1 Seleção do composto modelo

O ácido oleico, ácido graxo livre contendo 18 átomos de carbono e uma insaturação, é o ácido graxo livre mais abundante na flora brasileira, sendo um dos ácidos graxos majoritários em óleos como o de oliva e o da poupa de macaúba (Gutiérrez-Luna et al., 2022; Prates-Valério et al., 2019; Wabaidur et al., 2016). Entretanto, a literatura possui uma gama maior de estudos cinéticos a partir do ácido esteárico, ácido contendo 18 átomos de carbono e nenhuma insaturação. Isso porque a desoxigenação catalítica partindo da molécula saturada não consome moléculas de hidrogênio pelas insaturações, simplificando questões analíticas. Portanto, a reação de hidrogenação do ácido oleico não foi o foco do presente trabalho, partindo diretamente do ácido esteárico como reagente.

2.2 Seleção do modelo cinético

O modelo cinético adotado foi aquele elaborado por Arora et al. (2019), em que utilizaram o NiMo/Al₂O₃ como catalisador e o ácido esteárico com material graxo com leis de velocidades

definidas com base no modelo de Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood. Nesse trabalho, os autores propuseram a rota de hidrodessoxigenação do ácido esteárico com base na formação do octadecanal e de álcool estearílico como substâncias intermediárias e de heptadecano e octadecano como produtos finais, como pode ser visto na Figura 1. Nesta rota, a produção de C18 é chamada de reação de hidrodessoxigenação (HDO), a produção de C17 com a remoção de monóxido de carbono é chamada de descarbonilação (DCN), e a produção de C17 por remoção de dióxido de carbono é chamada de descarboxilação (DCO₂). As leis de velocidade, os valores das constantes de velocidade e de equilíbrio e as energias de ativação são apresentados, respectivamente, nas Tabelas 1 a 3.

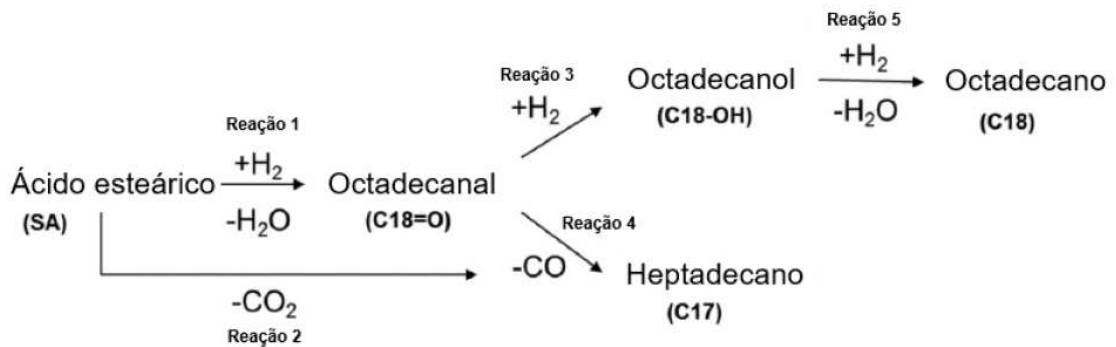


Figura 1 - Rotas de desoxigenação catalítica do ácido esteárico, obtendo-se octadecano e heptadecano como produtos finais. Adaptado de Arora et al. (2019).

Tabela 1 – Leis de velocidade para as reações que ocorrem na desoxigenação do ácido esteárico, indicadas na Figura 1.

Reação	Estequiometria	Lei de velocidade	Observação
1	$SA + H_2 \rightarrow C_{18}O + H_2O$	$r_1 = \frac{k_1 C_{SA} C_{H_2}}{1 + K_{SA} C_{SA}}$	-
2	$SA \rightarrow C_{17} + CO_2$	$r_2 = \frac{k_2 C_{SA}}{1 + K_{SA} C_{SA}}$	-
3	$C_{18}O + H_2 \leftrightarrow C_{18}OH$	$r_3 = \frac{k_3 C_{C_{18}O} C_{H_2}}{1 + K_{SA} C_{SA}} \beta$	$\beta = 1 - \frac{C_{C_{18}OH}}{C_{C_{18}O} C_{H_2} K_{eq}}$
4	$C_{18}O \rightarrow C_{17} + CO$	$r_4 = \frac{k_4 C_{C_{18}O}}{1 + K_{SA} C_{SA}}$	-
5	$C_{18}OH + H_2 \rightarrow C_{18} + H_2O$	$r_5 = \frac{k_5 C_{C_{18}OH} C_{H_2}}{1 + K_{SA} C_{SA}}$	-

Adaptado de Arora et al. (2019).

Nessas modelagens, r_i representa as taxas de consumo do reagente principal de cada reação por massa de catalisador, k_i representa as constantes de velocidade da reação, C_i representa as concentrações molares dos respectivos reagentes e K_{SA} é a constante de equilíbrio do processo de adsorção-dessorção do ácido esteárico. Vale ressaltar que a Reação 3, que contempla a rota de hidrodessoxigenação direta do ácido esteárico, ocorre sob a condição de uma reação reversível, de tal maneira que a expressão da taxa conta com um termo β que agrega a cinética do equilíbrio entre octadecanal e heptadecano. Por fim, na expressão para cálculo de β , K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação.

Tabela 2 – Valores das constantes de velocidade e equilíbrio das reações que ocorrem na desoxigenação do ácido esteárico, indicadas na Figura 1.

Constantes de velocidade e de equilíbrio	Valor
--	-------

$k_1 (m^6 mol^{-1} kg^{-1} s^{-1})$	$(5,52 \pm 0,16) \times 10^{-5}$
$k_2 (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	$(8,63 \pm 1,96) \times 10^{-3}$
$k_3 (m^6 mol^{-1} kg^{-1} s^{-1})$	$(2,78 \pm 0,53) \times 10^{-3}$
$k_4 (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	$(4,72 \pm 2,26) \times 10^{-2}$
$k_5 (m^6 mol^{-1} kg^{-1} s^{-1})$	$(2,70 \pm 0,34) \times 10^{-2}$
$K_{SA} (m^3 mol^{-1})$	$(5,14 \pm 1,34) \times 10^{-2}$

Adaptado de Arora et al. (2019).

Tabela 3 - Valores de energia de ativação das reações que ocorrem na desoxigenação do ácido esteárico, indicadas na Figura 1.

Energia de ativação	Valor
$E_1 (kJ mol^{-1})$	$22,3 \pm 17,3$
$E_2 (kJ mol^{-1})$	$119,0 \pm 30,2$
$E_3 (kJ mol^{-1})$	$159,0 \pm 31,8$
$E_4 (kJ mol^{-1})$	$90,7 \pm 80,4$
$E_5 (kJ mol^{-1})$	$117,0 \pm 20,8$

Adaptado de Arora et al. (2019).

Os procedimentos experimentais realizados por Arora et al. (2019) foram meticulosamente planejados para a obtenção de resultados relevantes para o desenvolvimento do modelo cinético. As reações de desoxigenação foram realizadas em um reator batelada e as condições de operação para esses experimentos foram pressões de hidrogênio entre 40 e 70 bar, temperaturas de 275 a 325 °C, rotação de 1000 rpm, concentração de ácido esteárico de alimentação de 5% em massa em relação ao solvente utilizado (dodecano), ocupando um volume total de mistura reacional líquida de 150 mL com 0,4 gramas de catalisador NiMo. Por fim, um lote de γ -Al₂O₃ com tamanhos de partícula de 150 a 200 μ m, uma área de superfície de 199 m² g⁻¹ e um volume de poro de 0,48 mL g⁻¹ foi utilizado como suporte para o catalisador.

Durante as rotinas laboratoriais, foram observadas as seguintes espécies: ácido esteárico, octadecanal, octadecanol, alguns isômeros posicionais do heptadeceno e do octadeceno, heptadecano e octadecano. Não só isso, também foram observadas outras substâncias menores, como ácido mirístico, tridecano e tetradecano, mas que representavam proporções molares inferiores a 1 %, de modo que não foram implementados no modelo proposto no artigo. As resistências referentes ao transporte de componentes da fase gasosa para a fase líquida e à adsorção-desorção de líquido para a superfície do catalisador foram consideradas desprezíveis para as taxas das reações na superfície (Arora et al., 2019). O mesmo mecanismo de reação e catálise é proposto em diferentes trabalhos de desoxigenação catalítica de ácidos graxos, encontrados na literatura científica, o que mostra que o artigo utilizado como base neste trabalho possui respaldo científico (Castagnari et al., 2021; Jenišťová et al., 2017; Kubička & Kaluža, 2010).

2.3 Software de simulação de processos químicos

Para a simulação, utilizou-se o simulador de processos químicos DWSim (v 8.6.8), um simulador de processos químicos industriais de código aberto (*open-source*), distribuído gratuitamente. O modelo termodinâmico escolhido foi a Lei de Raoult e como reator de desoxigenação, usou-se um CSTR (*continuous stirred tank reactor*).

2.4 Vazão de alimentação de ácido esteárico

A vazão de alimentação de ácido esteárico no reator foi escolhida a partir de dados de volume de matéria-prima extraídos dos dados abertos divulgados e atualizados anualmente pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Nesta base, adotou-se o consumo mensal de diversos tipos de óleos para a produção de biodiesel no Brasil, entre os anos de 2017 e 2023, até o

mês de julho, por empresa responsável pela produção deste biocombustível, obtendo-se um valor médio de $7,65 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ de ácidos graxos alimentados (ANP, 2023).

2.5 Avaliação dos parâmetros de reação

Selecionados o ácido graxo e o modelo cinético desejados para a simulação, foi utilizada a ferramenta de análise de sensibilidade do DWSim, avaliando-se as influências da temperatura, da pressão, da vazão volumétrica de H_2 e da massa de catalisador no reator nos resultados de conversão e seletividade dos produtos gerados. As simulações foram feitas variando cada parâmetro, mantendo os demais fixos.

Para a avaliação da temperatura, a análise de sensibilidade foi conduzida na faixa de 126,85 a 426,85 °C (400 a 700 K). Os valores de pressão, vazão molar de hidrogênio e massa de catalisador, que serão detalhados nos tópicos subsequentes, foram mantidos constantes em 40 bar, 10 mol s^{-1} e 5,5 kg, respectivamente. Após definição de um valor de temperatura tido como ideal, a segunda análise foi realizada para variar a pressão de operação do reator. A faixa de estudo foi de 20 a 70 bar. Após a pressão, estudou-se a vazão volumétrica de hidrogênio na alimentação, variando-se de 0 a 0,02 $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$. Por fim, a quantidade de catalisador avaliada foi entre 3 e 13 kg de catalisador. Os parâmetros e faixas foram escolhidos baseando-se em diferentes trabalhos sobre desoxigenação catalítica (Arend et al., 2011; Arora et al., 2019; Castagnari et al., 2021; Jenišťová et al., 2017; Kubička & Kaluža, 2010; Scaldaferrri & Pasa, 2019).

3. Resultados e discussão

3.1 Simplificação do modelo cinético

No simulador de processos químicos DWSim, as leis de velocidades inseridas nos blocos de reatores devem depender apenas de componentes que participam da reação. De acordo com a Tabela 1, as expressões de velocidade 3, 4 e 5 dependem da concentração de ácido esteárico, mesmo que este componente não seja um reagente ou produto das respectivas reações. Logo, em sua forma padrão, o simulador de processos químicos não possibilita o uso destas três leis de velocidade. Portanto, possíveis soluções para esta limitação do simulador de processos químicos seriam: (i) modificar as expressões de forma a serem dependentes apenas de seus reagentes e produtos ou (ii) criar hipóteses para simplificar o modelo.

Com isso em mente, foi executada uma série de análises que possibilitaram a simplificação do modelo, tornando factível a inserção das equações e de parâmetros operacionais auxiliares no ambiente do DWSim. Como as constantes de velocidade nas expressões 4 e 5 apresentam ordens de grandeza variando de 10 a 1000 vezes maiores do que as Equações 1 e 2, pode-se concluir que as Reações 4 e 5 tendem a ser muito mais rápidas e já não influenciam de maneira significativa a cinética desse processo de desoxigenação, sendo plausível considerar que ambas as reações não configuram etapas lentas do processo global.

De forma análoga, também foi considerado que a Reação 3 não é significativa para a cinética do processo de desoxigenação do ácido esteárico, baseando-se em dois fatores inerentes à modelagem: (i) que a constante de velocidade da Reação 3 é da ordem de 10 vezes maior que a da Reação 1 e que, apesar de ter a mesma ordem de grandeza que a constante da equação 2, a expressão de taxa para a Reação 3 conta com uma dependência da concentração de hidrogênio molecular no sistema. Como se espera que o reator opere a altas pressões de hidrogênio, a velocidade da Reação 3 também tende a ser muito maior que as demais. Vale ressaltar, ainda, que estudos mostraram que o termo de equilíbrio químico β é suficientemente próximo da unidade para que possa ser desprezado da modelagem, para qualquer condição experimental abordada neste trabalho (Pedroza et al., 2022).

Logo, o modelo proposto por Arora et al. (2019) é simplificado de forma que somente duas das reações originais (1 e 2) influenciam substancialmente na cinética do processo de desoxigenação catalítica. Essas considerações tornaram possível a devida inserção dos equacionamentos no simulador de processos químicos DWSim, uma vez que o ácido esteárico participa das Reações 1 e

2 como reagente, permitindo a execução dos cálculos mesmo com a conservação do termo de inibição das equações de taxa, no denominador das expressões.

3.2 Definição do diagrama de fluxo do processo

Para o desenvolvimento da simulação no DWSim, é necessário que se crie um diagrama de fluxo do processo contendo as unidades de operação e as linhas de materiais e energia para cada unidade. Para o caso da desoxigenação catalítica do ácido esteárico, utilizou-se um reator CSTR adiabático e isotérmico, com agitação do catalisador no meio reacional (CSTR-1), juntamente com o hidrogênio e o ácido esteárico, que são alimentados por uma mesma linha, após a mistura dos dois reagentes (MIX-1). Antes de entrar no reator, os reagentes passam por um trocador de calor (HT-1) para atingir a temperatura de reação. No CSTR, foram inseridas as equações de velocidade das Reações 1 e 2, conforme Tabelas de 1 a 3. Um segundo reator de conversão (RCONV-1) foi inserido em série com o primeiro reator a fim de finalizar as Reações 3 a 5 com conversões assumidas como 100%. Este último reator funciona apenas como solução computacional, tendo em vista que, na prática, todas as reações ocorrem em um mesmo reator. Os produtos obtidos e os reagentes não consumidos no CSTR – ácido esteárico, hidrogênio, gás carbônico, octadecanal e heptadecano – são direcionados ao reator de conversão para dar prosseguimento ao processo.

Vale comentar, por fim, que o último reator também atua como vaso flash, por predefinição do simulador, originando duas correntes contendo misturas de produtos diferenciadas por estado físico. Para a avaliação dos resultados, optou-se por avaliar somente as composições da saída de líquido, sabendo-se que ela é a que apresenta proporção majoritária de bio-hidrocarbonetos. Portanto, a Figura 2, a seguir, mostra a estrutura do diagrama de fluxo do processo construída no ambiente do DWSim.

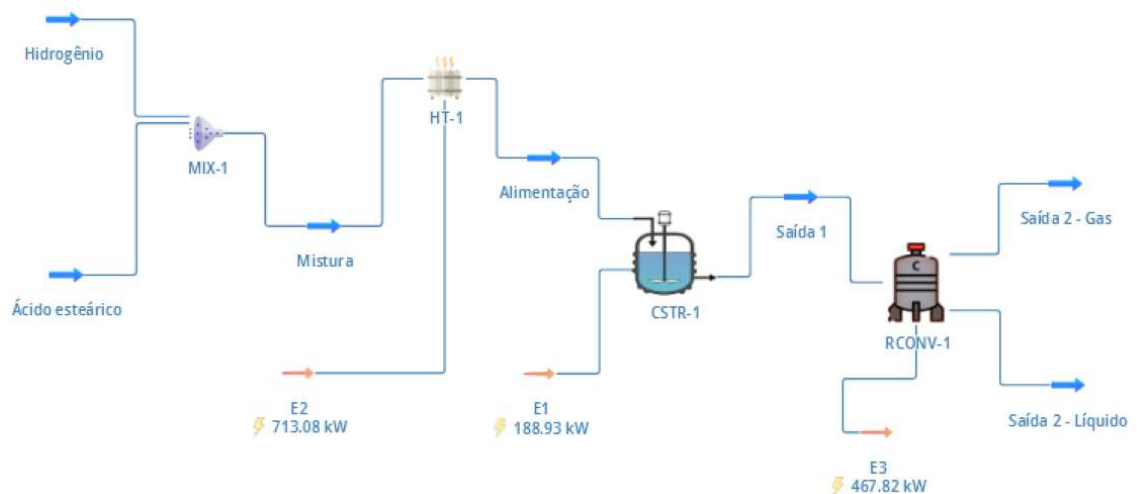


Figura 2 – Diagrama de fluxo do processo de desoxigenação catalítica do ácido esteárico construído no simulador de processos químicos DWSim.

3.3 Influência da temperatura

A partir da análise de sensibilidade, foram gerados valores de conversão e de seletividade, apresentados nas Figuras 3 e 4. Com base na análise da Figura 3, conclui-se que o aumento da temperatura do sistema implica em um aumento da conversão da reação de desoxigenação catalítica do ácido esteárico. O aumento da temperatura implica a ocorrência de maiores valores para as constantes de velocidade das Reações 1 e 2, uma vez que ambas são etapas não reversíveis. Portanto, pela equação de projeto de um reator CSTR, a conversão é influenciada positivamente pelos valores de constante de velocidade, caso haja conservação do tempo de residência das espécies, que é o caso dessa análise (Fogler, 2022). Sob uma outra perspectiva, o incremento da temperatura no interior do reator tende a fornecer mais energia às espécies químicas envolvidas na desoxigenação, aumentando a probabilidade de superar a barreira de energia de ativação da reação. Isso resulta em

uma maior taxa de consumo do reagente e, conseqüentemente, uma maior conversão no interior do reator. O mesmo comportamento é observado em outros trabalhos que avaliaram a influência da temperatura na desoxigenação de ácidos graxos (Castagnari et al., 2021; Kubička & Kaluža, 2010; Kumar et al., 2014; Scaldaferrri & Pasa, 2019).

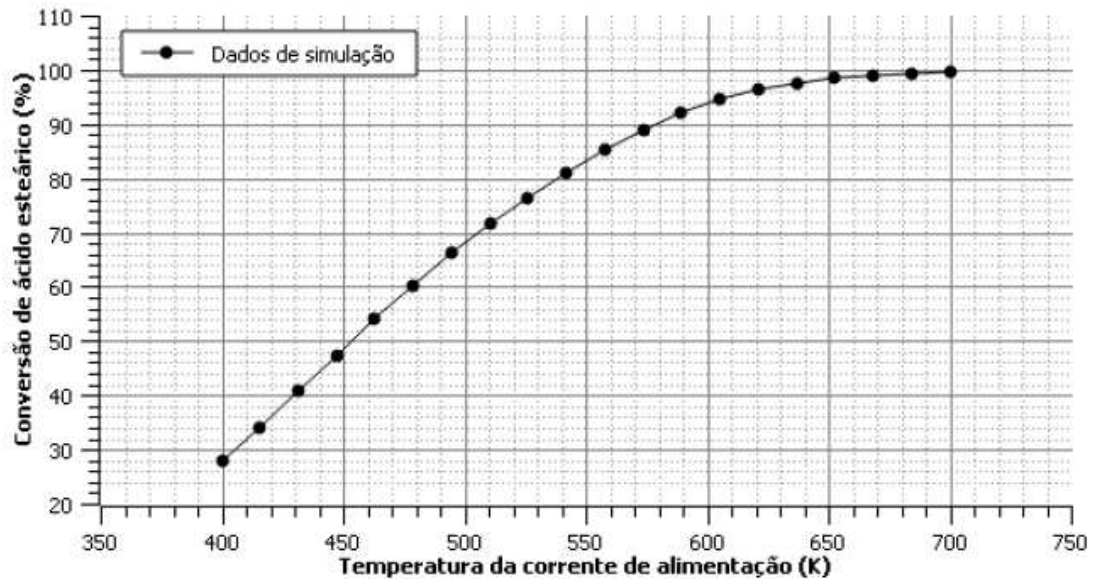


Figura 3 - Conversão de ácido esteárico em função da temperatura da corrente de alimentação do reator CSTR, para as condições de 50 bar de pressão, vazão volumétrica de $4,96 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e 5,5 quilogramas de catalisador.

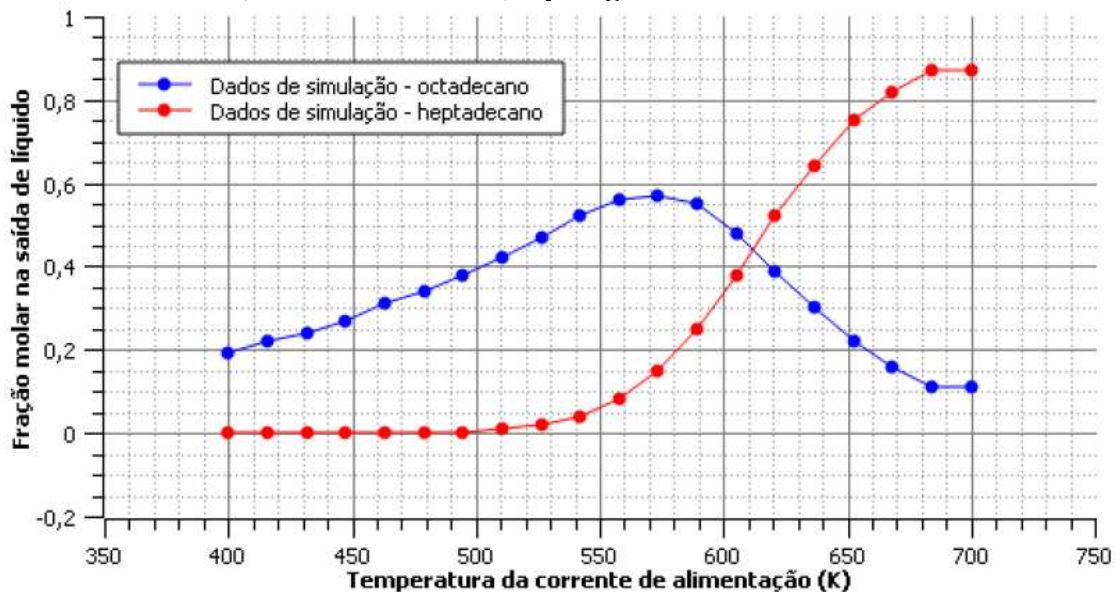


Figura 4 - Dependência da fração molar de heptadecano e octadecano com a temperatura, para as condições de 50 bar de pressão, vazão volumétrica de hidrogênio de $4,96 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e 5,5 quilogramas de catalisador.

A partir da análise do gráfico da Figura 4, percebe-se que a Reação 2, a desoxigenação direta de ácido esteárico a heptadecano, é bem pouco representativa para a cinética desse processo para valores de temperatura menores que 550 K, mantendo a fração molar de heptadecano próxima de zero para essa faixa de temperatura. No entanto, a partir desse valor, a proporção de heptadecano na mistura líquida começa a aumentar rapidamente, até atingir cerca de 90% à temperatura de 700 K. De forma contrária, a fração molar de octadecano já se inicia representando por volta de 20% da composição dessa fase, aumentando quase linearmente até o valor de 550 K. A fração molar de

octadecano possui um pico a uma temperatura de cerca de 575 K, a partir da qual começa a decrescer com o incremento da temperatura. Tal tendência é explicada pela influência dicotômica da temperatura na taxa de reação da etapa 1, já que o aumento desse parâmetro implica tanto no aumento do valor da constante de velocidade quanto a diminuição da concentração de hidrogênio molecular.

A partir destas informações, definiu-se como a temperatura ótima de operação como sendo aquela a partir da qual há o surgimento de um platô na curva de conversão, visando também a sustentabilidade energética e a viabilidade econômica do processo. Este platô é esperado, uma vez que a constante de velocidade varia com a temperatura de forma não linear, de acordo com a Lei de Arrhenius (Fogler, 2022; Kumar et al., 2014). Nesse sentido, foi estipulada uma temperatura 650 K para a otimização da produtividade da planta, capaz de gerar uma conversão de 98,28% nas condições pré-estabelecidas.

3.4 Influência da pressão

Definida a temperatura de 650 K, prosseguiu-se com a análise de sensibilidade para a pressão da corrente de alimentação do hidrogênio. A Figura 5 mostra o comportamento da conversão de ácido esteárico no reator diante da variação da pressão de H_2 na faixa de 20 a 70 bar. A partir da Figura 5, é possível inferir que o aumento da pressão de hidrogênio gera o aumento da conversão do reagente. Esse comportamento é esperado, visto que, aumentar a pressão significa aumentar a frequência das colisões entre as moléculas dos reagentes, aumentando a taxa de reação, especialmente em sistemas gasosos. Ademais, a Lei de Henry descreve como a solubilidade de um gás em um líquido é diretamente proporcional à pressão do gás sobre o líquido. Portanto, ao aumentar a pressão, mais moléculas de gás podem se dissolver na fase líquida e potencializar a ocorrência das reações. O mesmo comportamento é observado na pesquisa de Jenišťová et al. (2017).

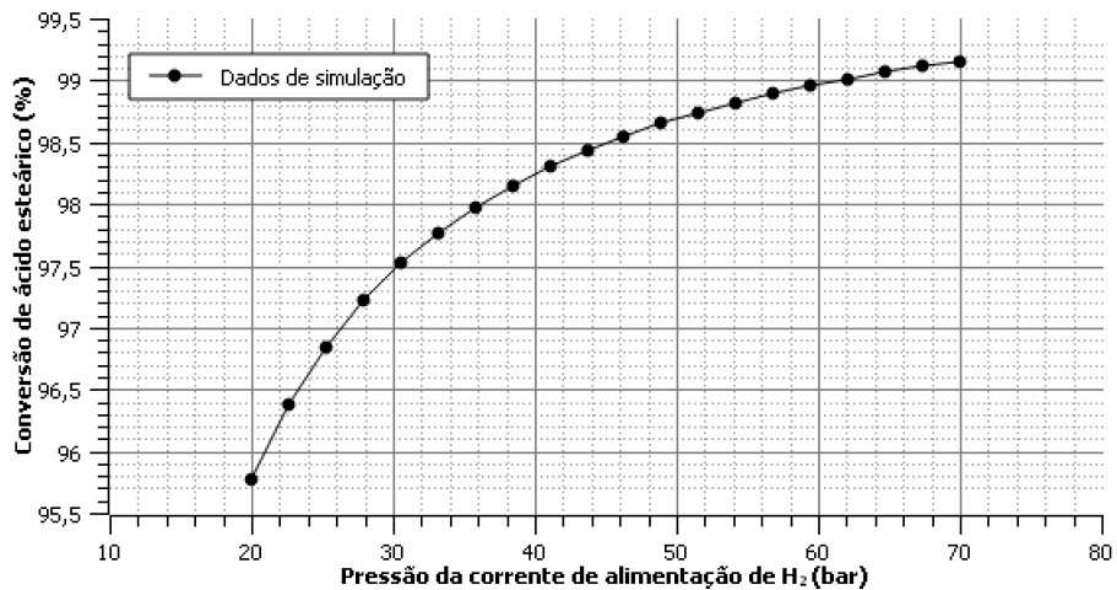


Figura 5 - Conversão de ácido esteárico em função da pressão da corrente de alimentação de hidrogênio do reator CSTR, para as condições de 650 K, vazão volumétrica de hidrogênio de $4,96 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e 5,5 quilogramas de catalisador.

Já a Figura 6 indica as frações molares dos produtos de reação (de octadecano e de heptadecano) em função da pressão de hidrogênio. O gráfico indica que, sob uma baixa pressão de operação, a fração molar de heptadecano é significativamente maior do que a de octadecano e essas frações vão ficando mais próximas à medida que se aumenta a pressão de hidrogênio, porém, ainda se mantém uma predominância na formação de heptadecano. Essa tendência demonstra a dependência da Reação 1 com a pressão do hidrogênio. A hidrodessoxigenação é favorecida em detrimento das reações que envolvem CO e CO_2 , já que com o aumento da pressão a concentração

do hidrogênio também aumenta. A concentração é um fator que influencia na lei de velocidade das Reações 1, 3 e 5 presentes na HDO e não tem impacto nas outras vias de reação. Esta dependência do tipo de produto formado em função da concentração ou da pressão de hidrogênio no sistema também é vista nos trabalhos de Jenišťová et al. (2017) e Arend et al. (2011).

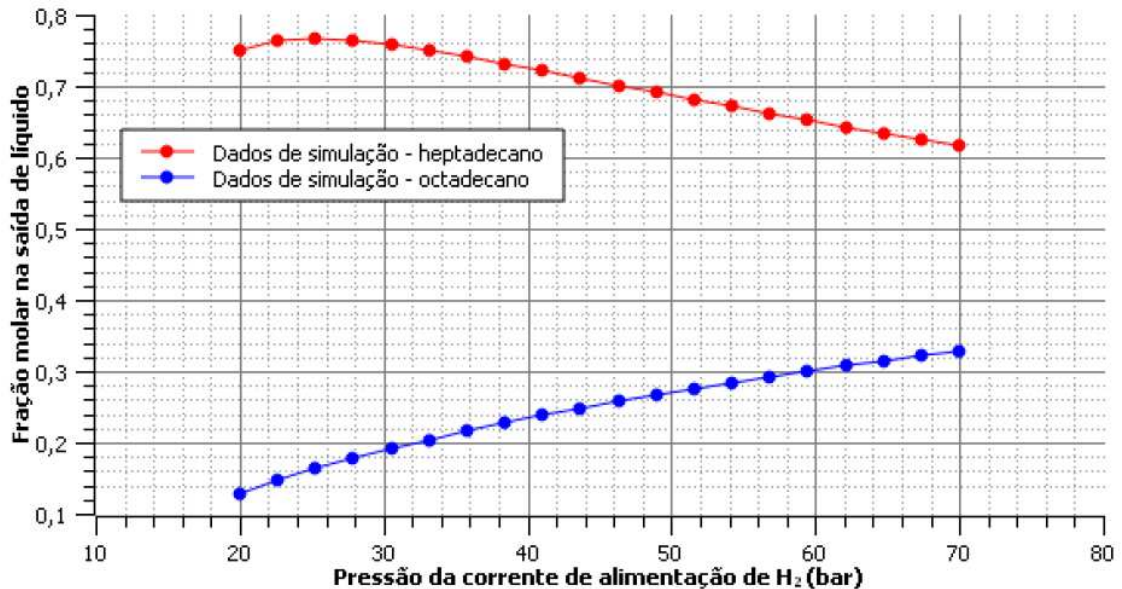


Figura 6 - Fração molar de heptadecano e octadecano no final da planta em função da pressão da corrente de alimentação de hidrogênio do reator CSTR, para as condições de 650 K, vazão volumétrica de hidrogênio de $4,96 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e 5,5 quilogramas de catalisador.

Tendo em vista a potencialização da conversão de ácido esteárico, é pertinente imaginar que se buscariam valores mais altos de pressão de hidrogênio. Porém, a análise da Figura 5 revelou que a conversão atinge um ponto satisfatório próximo a uma pressão de 50 bar, indicando que aumentar ainda mais a pressão não resultaria em benefícios significativos em termos de conversão do ácido esteárico. Além disso, considerando a natureza econômica do processo, a manutenção de uma pressão intermediária alinha-se com a otimização de custos operacionais e de equipamentos. Dessa forma, definiu-se o valor ótimo para a pressão de alimentação de H₂ como sendo 50 bar.

3.5 Influência da vazão volumétrica de hidrogênio

Após a definição dos pontos ótimos da temperatura em 650 K e da pressão em 50 bar, prosseguiu-se com a análise de sensibilidade da vazão volumétrica de hidrogênio com o valor de massa de catalisador inicial ainda fixado em 5,5 kg. A Figura 7 mostra o comportamento da conversão de ácido esteárico diante da variação da vazão volumétrica de H₂. Observa-se que o aumento na vazão volumétrica de hidrogênio está associado a uma redução na conversão. Essa relação pode ser esclarecida pelo fato de que, mesmo quando uma pequena vazão volumétrica é introduzida, o excesso de hidrogênio é atingido para a ocorrência da Reação 1, tendo em vista a relação estequiométrica de 1:1. Dessa forma, qualquer incremento mínimo nesse parâmetro resulta na ocupação de espaço no reator, sem um correspondente aumento de pressão, com um componente que não irá reagir para além da proporção. Isso interfere nas colisões efetivas que são cruciais para a formação dos produtos em um tempo de residência específico, impactando negativamente na conversão e diluindo o ácido esteárico.

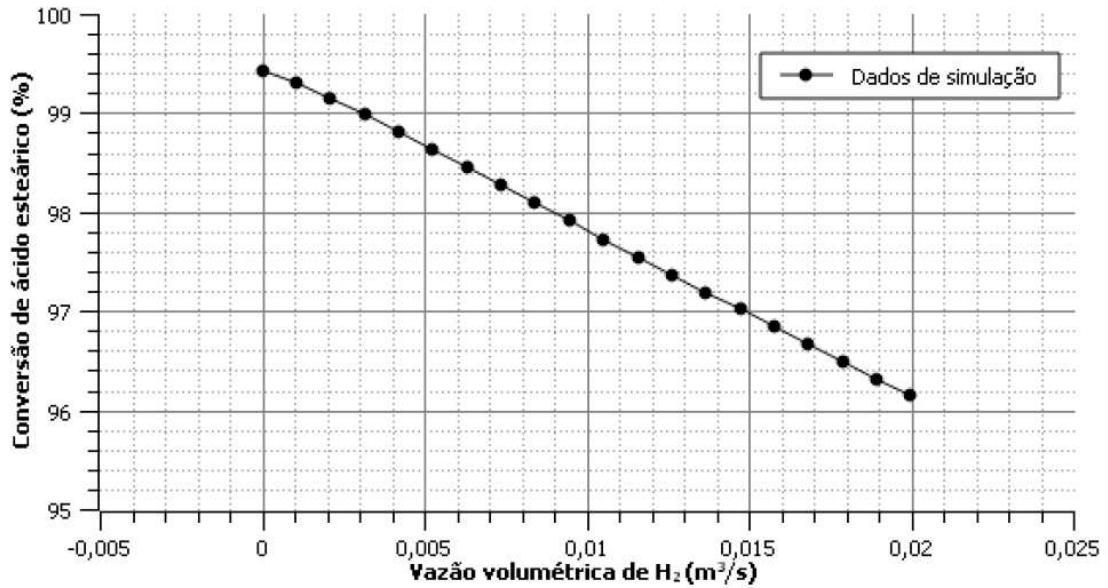


Figura 7 - Dependência da conversão de ácido esteárico, em 650 K e 50 bar de operação, com a vazão volumétrica de hidrogênio.

Na ausência completa de hidrogênio, apenas a Reação 2 ocorre, sem geração de octadecano (Scaldeferri & Pasa, 2019b). Isso pode ser confirmado na Figura 8, que mostra o comportamento da fração molar do heptadecano e do octadecano na saída de líquido do reator de conversão diante da mesma variação da vazão de H₂. Com a vazão molar de ácido esteárico calculada em 2,73 mol s⁻¹, o mínimo de hidrogênio precisou ser estabelecido em 8,2 mol s⁻¹, o que representa cerca de $4,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Com este valor, obteve-se uma conversão de 98,83% de ácido esteárico, uma fração molar de 0,7 de heptadecano e uma fração molar de octadecano de 0,257. De uma forma geral, sabe-se que o aumento da vazão de hidrogênio afetará, principalmente, a rota preferencial de desoxigenação e, conseqüentemente, a seletividade. Porém, em excesso, podem competir com os ácidos graxos pelos sítios catalíticos (Žula et al., 2022).

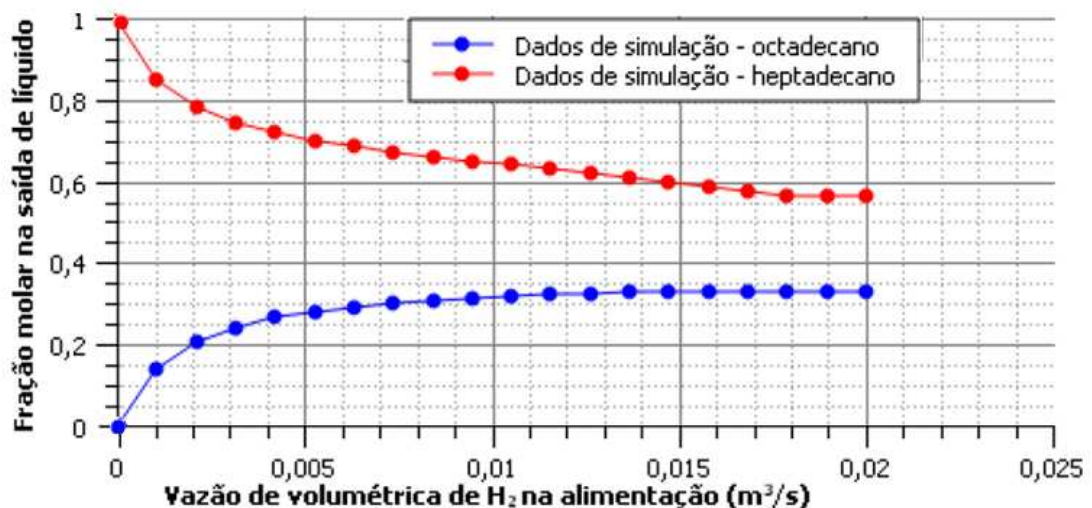


Figura 8 - Dependência da fração molar de heptadecano e octadecano no final da planta, em 650 K e 50 bar de operação, com a vazão volumétrica de hidrogênio.

3.6 Influência da massa de catalisador

Por fim, com a definição da temperatura em 650 K, da pressão em 50 bar e da vazão volumétrica do hidrogênio em $4,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, procedeu-se à variação da quantidade de catalisador. Ao coletar os resultados de conversão do ácido esteárico no reator CSTR em cada entrada de massa, foi possível plotar o gráfico mostrado na Figura 9.

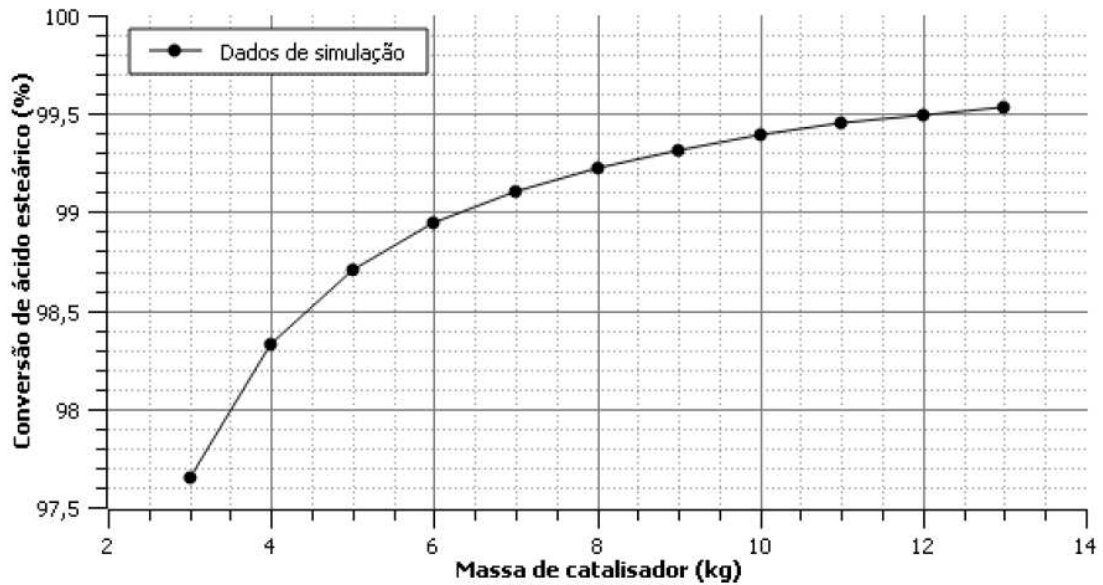


Figura 9 - Dependência da conversão de ácido esteárico, em 650 K, 50 bar e $4,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de hidrogênio, com a massa de catalisador.

Observa-se que, a partir de 3,5 kg de catalisador, a conversão dos ácidos graxos supera 98%. Com base na avaliação da tendência referente à massa de catalisador presente no reator, é razoável inferir que um aumento na massa está associado a um aumento na conversão da desoxigenação do ácido esteárico. Isso pode ser explicado devido a uma maior área superficial total disponível, ou seja, as moléculas de ácido esteárico ficam mais propícias a entrarem em contato com a superfície e, conseqüentemente, os sítios ativos do catalisador, diante de um mesmo tempo de residência, favorecendo a ocorrência da reação. A influência desse parâmetro na fração molar de heptadecano e octadecano é apresentada na Figura 10. Apesar de pequenas variações, pode-se concluir, de maneira geral, que a quantidade de catalisador não interfere na seletividade. Este resultado é esperado, uma vez que o catalisador atua na cinética de reação, e não na termodinâmica, não afetando as condições de equilíbrio. Porém, experimentalmente, verificam-se resultados em que a seletividade é modificada com a quantidade e o tipo de catalisador (Cheah et al., 2020; Kumar et al., 2014; Scaldaferrri & Pasa, 2019a).

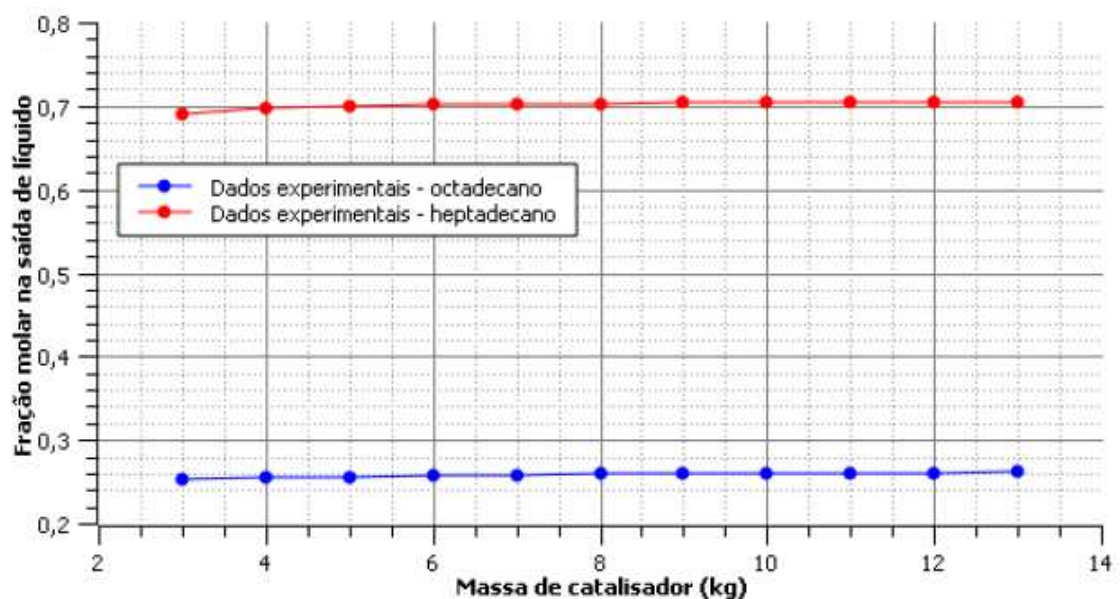


Figura 10 - Dependência da fração molar de heptadecano e octadecano no final da planta, em 650 K, 50 bar de operação e $4,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de hidrogênio, com a massa de catalisador.

4. Conclusão

A partir da análise do artigo desenvolvido por Arora et al. (2019), juntamente com as considerações feitas, foi possível estabelecer uma modelagem cinética coerente para o processo e simular a engenharia das reações de desoxigenação catalítica, variando os parâmetros essenciais e analisando a influência desses parâmetros na conversão e distribuição dos produtos. De maneira geral, a simulação apresentou comportamentos semelhantes aos observados em trabalhos experimentais. Porém, apesar das mesmas tendências observadas nas respostas de conversão e seletividade, a simulação não pode prever algumas complexidades existentes em ambientes reais que podem gerar um distanciamento dos resultados experimentais. Apesar disso, a simulação se mostrou uma importante ferramenta para entender os efeitos de variações de parâmetros de processo em reações complexas como a desoxigenação catalítica de ácidos graxos. Por fim, admite-se a temperatura de 650 K, a pressão de 50 bar, a alimentação de hidrogênio de $4,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e a quantidade de catalisador de 3,5 kg como boas condições de operação para uma alimentação de ácido esteárico de $7,65 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Referências

- Alvim, J. A., Alvim, F. A. L. S., Sales, V. H. G., Sales, P. V. G., Oliveira, E. M. de, & Costa, A. C. R. da. (2014). Biorefineries: concepts, classification, raw materials and products. *J. Bioen. Food Sci*, 1(3), 61–77. <https://doi.org/10.18067/jbfs.v1i3.22>
- ANP. (2023). *AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS*. ANP. <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/anuario-estatistico%0A-2023>
- Arend, M., Nonnen, T., Hoelderich, W. F., Fischer, J., & Groos, J. (2011). Catalytic deoxygenation of oleic acid in continuous gas flow for the production of diesel-like hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 399(1–2), 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.004>
- Arora, P., Grennfelt, E. L., Olsson, L., & Creaser, D. (2019). Kinetic study of hydrodeoxygenation of stearic acid as model compound for renewable oils. *Chemical Engineering Journal*, 364, 376–389. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.134>
- Castagnari Willimann Pimenta, J. L., de Oliveira Camargo, M., Belo Duarte, R., Andreo dos Santos, O. A., & de Matos Jorge, L. M. (2021). A novel kinetic model applied to heterogeneous fatty acid deoxygenation. *Chemical Engineering Science*, 230, 116192. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116192>
- Cheah, K. W., Taylor, M. J., Osatiashtiani, A., Beaumont, S. K., Nowakowski, D. J., Yusup, S., Bridgwater, A. V., & Kyriakou, G. (2020). Monometallic and bimetallic catalysts based on Pd, Cu and Ni for hydrogen transfer deoxygenation of a prototypical fatty acid to diesel range hydrocarbons. *Catalysis Today*, 355, 882–892. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.017>
- Cheah, K. W., Yusup, S., Loy, A. C. M., How, B. S., Skoulou, V., & Taylor, M. J. (2022). Recent advances in the catalytic deoxygenation of plant oils and prototypical fatty acid models compounds: Catalysis, process, and kinetics. *Molecular Catalysis*, 523, 111469. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111469>
- Fogler, S. H. (2022). *Elementos de Engenharia das Reações Químicas* (6ª edição). LTC.
- Gutiérrez-Luna, K., Ansorena, D., & Astiasarán, I. (2022). Fatty acid profile, sterols, and squalene content comparison between two conventional (olive oil and linseed oil) and three non-conventional vegetable oils (echium oil, hempseed oil, and moringa oil). *Journal of Food Science*, 87(4), 1489–1499. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.16111>
- Jenišťová, K., Hachemi, I., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Peurla, M., Čapek, L., Wärnå, J., & Murzin, D. Y. (2017). Hydrodeoxygenation of stearic acid and tall oil fatty acids over Ni-alumina catalysts: Influence of reaction parameters and kinetic modelling. *Chemical Engineering Journal*, 316, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.117>
- Kay Lup, A. N., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., & Aroua, M. K. (2017). A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds. *Applied Catalysis A: General*, 541, 87–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.002>

- Kong, Z., He, L., Shi, Y., Guan, Q., & Ning, P. (2020). A review of thermal homogeneous catalytic deoxygenation reactions for valuable products. *Heliyon*, 6(2), e03446. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03446>
- Kubička, D., & Kaluža, L. (2010). Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 372(2), 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.034>
- Kumar, P., Yenumala, S. R., Maity, S. K., & Shee, D. (2014). Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports. *Applied Catalysis A: General*, 471, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.021>
- Lin, D., Mao, Z., Feng, X., Zhou, X., Yan, H., Zhu, H., Liu, Y., Chen, X., Tuo, Y., Peng, C., Chen, D., & Yang, C. (2023). Kinetic insights into deoxygenation of vegetable oils to produce second-generation biodiesel. *Fuel*, 333, 126416. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126416>
- Nogueira, L. A. H., Souza, G. M., Cortez, L. A. B., & Brito Cruz, C. H. de. (2020). Biofuels for Transport. In *Future Energy* (pp. 173–197). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00009-8>
- Pedroza, M. A. P., Segtovich, I. S. V., Sermoud, V. de M., & da Silva, M. A. P. (2022). Hydrodeoxygenation of stearic acid to produce diesel-like hydrocarbons: kinetic modeling, parameter estimation and simulation. *Chemical Engineering Science*, 254, 117576. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117576>
- Prates-Valério, P., Celayeta, J. M. F., & Cren, E. C. (2019). Quality Parameters of Mechanically Extracted Edible Macauba Oils (*Acrocomia aculeata*) for Potential Food and Alternative Industrial Feedstock Application. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 121(5), 1800329. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800329>
- Scaldaferri, C. A., & Pasa, V. M. D. (2019a). Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. *Fuel*, 245, 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.179>
- Scaldaferri, C. A., & Pasa, V. M. D. (2019b). Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over niobium phosphate catalyst in one-step. *Chemical Engineering Journal*, 370, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.063>
- Snåre, M., Kubičková, I., Mäki-Arvela, P., Chichova, D., Eränen, K., & Murzin, D. Y. (2008). Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. *Fuel*, 87(6), 933–945. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.006>
- van Dyk, S., Su, J., Mcmillan, J. D., & Saddler, J. (John). (2019). Potential synergies of drop-in biofuel production with further co-processing at oil refineries. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13(3), 760–775. <https://doi.org/10.1002/bbb.1974>
- Wabaidur, S. M., AlAmmari, A., Aqel, A., AL-Tamra, S. A., Alothman, Z. A., & Ahmed, A. Y. B. H. (2016). Determination of free fatty acids in olive oils by UPHLC–MS. *Journal of Chromatography B*, 1031, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.07.040>
- Žula, M., Grilc, M., & Likozar, B. (2022). Hydrocracking, hydrogenation and hydro-deoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena. *Chemical Engineering Journal*, 444, 136564. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136564>