



VITÓRIO JOSÉ  
CELANDRONI  
NETO **ESTUDOS DE SIMULAÇÃO E  
OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE  
COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS**

Relatório de Dissertação do Mestrado em  
Engenharia Biológica e Química

**ORIENTADORA**

Doutora Raquel Duarte

**COORIENTADORA**

Doutora Maria de Fátima Serralha

dezembro 2022

VITÓRIO JOSÉ  
CELANDRONI  
NETO

**ESTUDOS DE SIMULAÇÃO E  
OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE  
COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS**

**JÚRI**

*Presidente:* Professora Doutora Carla Manuela  
Amarelo dos Santos, Escola Superior de Tecnologia  
do Barreiro, Instituto Politécnico de Setúbal

*Orientadora:* Professora Doutora Raquel Alexandra  
Galamba Duarte, Escola Superior de Tecnologia do  
Barreiro, Instituto Politécnico de Setúbal

*Vogal:* Professora Doutora Carla Isabel Costa  
Pinheiro, Instituto Superior Técnico, Universidade de  
Lisboa

dezembro 2022



## **Agradecimentos**

Começo por agradecer a todos os docentes que me acompanharam durante essa jornada, em especial às professoras Maria de Fátima Serralha e Raquel Duarte por todo o suporte prestado durante esses dois anos.

A minha esposa Carla que foi fundamental para o apoio durante a execução desse trabalho e por fim agradeço a minha família e amigos que mesmo estando do outro lado do oceano sempre deram suporte e acreditaram em mim.

Obrigado a todos.



## Resumo

As atividades humanas, principalmente as relacionadas com o setor de energia, geram grandes impactos ambientais e como consequência podem provocar grandes alterações climáticas, devido às emissões de gases de efeito de estufa (GEE) provenientes da combustão de combustíveis fósseis. Para minimizar esses impactos, as organizações governamentais e não governamentais definiram objetivos ecológicos relacionados com o setor de transportes e energia, especialmente no setor da aviação. Como exemplo, a Assembléia da Organização da Aviação Civil *Internacional* (ICAO, do inglês *International Civil Aviation Organization Assembly*) definiu num encontro em 2013, que até 2050 as emissões de CO<sub>2</sub> provenientes da aviação deveriam ser reduzidas em 50% e para atingirmos esse objetivo são necessários o desenvolvimento de novas tecnologias e/ou novos produtos, como por exemplo, combustíveis provenientes de fontes renováveis.

Biocombustíveis de primeira geração provenientes de culturas alimentares ricos em açúcar ou óleos vegetais foram bastante estudados e utilizados para produção industrial, como no caso do Brasil que possui uma grande produção de etanol proveniente de cana-de-açúcar. Contudo esta utilização levantou preocupações relativas à disponibilidade de matéria-prima e a competição da sua utilização para a alimentação, podendo limitar a sua utilização e até mesmo atingir os objetivos propostos pelas organizações devido a estas questões as orientações têm sido no uso de biomassa e resíduos para a produção de biocombustíveis. E alguns combustíveis até já foram aprovados pela Associação americana de testes e materiais (*ASTM international*, do inglês *American Society for Testing and Materials*) para aplicações aeronáuticas, como por exemplo biocombustíveis produzidos pela síntese de Fischer-Tropsch, a de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME do inglês, *Fatty Acid Methyl Esters*) e uma outra tecnologia de produção que é a de ésteres hidroprocessados e ácidos gordos (HEFA do inglês, *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*), que podem ser misturadas com combustíveis fósseis em até 50% (v/v).

A tecnologia HEFA, permite a produção de hidrocarbonetos que depois devem ser submetidos ao processo de isomerização e hidrocraqueamento catalítico para obter um perfil de hidrocarbonetos desejado (bio-jet-fuel, nafta e diesel).

O foco dessa dissertação é uma análise do contributo dos combustíveis sustentáveis com uma breve análise ambiental da redução das emissões de CO<sub>2</sub> equivalente na utilização de bio-jet-fuel tendo para tal se efetuada a simulação do processo de produção de bio-jet-fuel pela rota HEFA utilizando o software comercial UNISIM®, otimização energética do processo em termos de consumo de utilidades.

Para uma base de cálculo de 1000kg/h de óleo alimentar usado e utilizando o H<sub>2</sub> verde foi obtido 720 kg/h de bio-jet-fuel, para uma rede de permutares de energia mínima, foi obtido uma economia energética de 56,7% para utilidades quentes, 54,4% para utilidades frias, para uma rede ótima de permutadores, foi obtido uma economia energética de 11,6% para utilidades quentes, 11,1% para utilidades frias.

Palavras-chaves: Combustível, Aviação, Simulação, Otimização.

## **Abstract**

Human activities, especially those related to the energy sector, generate major environmental impacts and as a consequence can cause major climate change due to greenhouse gas (GHG) emissions from the combustion of fossil fuels. To minimize these impacts, governmental and non-governmental organizations have defined ecological objectives related to the transport and energy sector, especially in the aviation sector. As an example, the International Civil Aviation Organization Assembly (ICAO) defined at a meeting in 2013 that by 2050 CO<sub>2</sub> emissions from aviation should be reduced by 50%, and to achieve this goal, the development of new technologies and/or new products, such as fuels from renewable sources, is necessary.

First generation biofuels from food crops rich in sugar or vegetable oils have been widely studied and used for industrial production, as in the case of Brazil that has a large production of ethanol from sugar cane. However, this use has raised concerns regarding the availability of raw material and the competition of its use for food, which may limit its use and even reach the goals proposed by the organizations due to these issues the orientations have been in the use of biomass and residues for the production of biofuels. And some fuels have even been approved by the American Society for Testing and Materials (ASTM international) for aeronautical applications, such as biofuels produced by the Fischer-Tropsch synthesis, FAME (Fatty Acid Methyl Esters) and HEFA (Hydroprocessed Esters and Fatty Acids), which can be blended with fossil fuels up to 50% (v/v).

The HEFA technology allows the production of hydrocarbons that must then undergo isomerization and catalytic hydrocracking to obtain a desired hydrocarbon profile (bio-jet-fuel, naphtha and diesel).

The focus of this dissertation is an analysis of the contribution of sustainable fuels with a brief environmental analysis of the reduction of CO<sub>2</sub> equivalent emissions in the use of bio-jet fuel. To this end, the simulation of the production process of bio-jet fuel by the HEFA route was carried out using the commercial software UNISIM®, energy optimization of the process in terms of consumption of utilities.

For a calculation basis of 1000kg/h of used cooking oil and using green H<sub>2</sub> 720 kg/h of bio-jet fuel was obtained, for a minimum energy network of exchangers, an energy saving of 56.7% for hot utilities, 54.4% for cold utilities was obtained, for an optimal network of exchangers, an energy saving of 11.6% for hot utilities, 11.1% for cold utilities was obtained.

Keywords: Fuel, Aviation, Simulation, Optimization.



## Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	3
<b>Resumo</b> .....	5
<b>Abstract</b> .....	6
Índice de Figuras .....	10
Índice de Tabelas.....	12
Siglas e Abreviaturas .....	14
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>2.1. COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO</b> .....	18
<b>2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO</b> .....	22
<b>2.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES HIDROPROCESSADOS E ÁCIDOS GORDOS (HEFA-SPK)</b> .....	26
<b>2.2.1. PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA</b> .....	27
<b>2.2.2. HIDROGENAÇÃO DO TRIGLICÉRIDO</b> .....	27
<b>2.2.3. ISOMERIZAÇÃO E HIDROCRAQUEAMENTO DE CADEIAS LONGAS DE HIDROCARBONETOS</b> .....	29
<b>2.2.4. SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS</b> .....	30
<b>2.2.5. RECUPERAÇÃO DE HIDROGÉNIO</b> .....	30
<b>2.3. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS</b> .....	31
<b>2.4. OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO</b> .....	32
<b>2.5. IMPACTO AMBIENTAL</b> .....	33
<b>3. SIMULAÇÃO DO PROCESSO UTILIZANDO A TECNOLOGIA HEFA</b> .....	35
<b>3.1. INTRODUÇÃO</b> .....	35
<b>3.1.1. MODELO TERMODINÂMICO E CONSIDERAÇÕES</b> .....	35
<b>3.1.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA</b> .....	36

<b>3.2. HIDROGENAÇÃO DO ÓLEO ALIMENTAR USADO</b> .....	37
<b>3.3. ISOMERIZAÇÃO E HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO</b> .....	39
<b>3.4. SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS</b> .....	41
<b>3.5. RECUPERAÇÃO DE HIDROGÊNIO</b> .....	42
<b>3.6. RESULTADO DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO</b> .....	42
<b>4. OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO</b> .....	43
<b>4.1. INTRODUÇÃO</b> .....	43
<b>4.2. PROCESSO SEM INTEGRAÇÃO</b> .....	43
<b>4.3. REDE DE ENERGIA MÍNIMA (MER)</b> .....	44
<b>4.4. REDE DE ENERGIA ÓTIMA</b> .....	46
<b>4.5. COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPOSTAS</b> .....	47
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	49
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	50
<b>Anexos</b> .....	1
<b>Anexo I – Condições das correntes</b> .....	1
<b>Anexo II – Composições molares das correntes</b> .....	2

## Índice de Figuras

Figura 1: Consumo final de combustíveis para transportes em mil toneladas de óleo equivalente (a) União europeia, (b) Portugal, (EUROSTAT, 2022). .....	18
Figura 2: (a) ciclo do carbono de combustível fóssil e (b) ciclo de vida do carbono de combustível SAF. Traduzido (Air Transport Action Group, 2017) .....	21
Figura 3: Processo de aprovação de um combustível com SAF incorporado. Traduzido (Air Transport Action Group, 2017).....	22
Figura 4: Exemplo de triglicérido (Fórmula estrutural da Trioleína) e ácido gordo (Fórmula do ácido linoleico). Traduzido (Sotelo-Boyas <i>et al.</i> , 2012).....	26
Figura 5: Diagrama de blocos do processo HEFA.....	27
Figura 6: Rotas que ocorrem durante a hidrogenação da Trioleína. Adaptado de (Sotelo-Boyas <i>et al.</i> , 2012).....	28
Figura 7: Exemplo de hidrocraqueamento de uma cadeia longa $C_{26}H_{54}$ com catalisador $NiMo/Al_2O_3$ (Sotelo-Boyas <i>et al.</i> , 2012) .....	30
Figura 8: Esquema de uma unidade de recuperação de hidrogénio.....	31
Figura 9: Resumo da análise do ciclo de vida das emissões diretas por matéria-prima para rota HEFA. Traduzido (International Civil Aviation Organization, 2019).....	34
Figura 10: Fluxograma do processo completo de produção de Bio-jet-fuel. ....	35
Figura 11: Fluxograma da seção de hidrogenação do processo de produção do Bio-jet fuel. ....	38
Figura 12: Fluxograma da seção de separação de gases e água na produção do Bio-jet fuel. ....	39
Figura 13: Fluxograma da seção de hidrocraqueamento do processo de produção do Bio-jet-fuel.....	40
Figura 14: Fluxograma da seção de destilação do processo de produção do Bio-jet fuel.....	41
Figura 15: Rede de permutadores de calor sem otimização. ....	44
Figura 16: Curvas compósitas da rede de permutadores de calor. ....	45
Figura 17: Rede de energia mínima.....	45
Figura 18: Exemplo de caminho de relaxação a fim de eliminar um permutador.....	46
Figura 19: Rede de energia ótima.....	47

Figura 20: Comparação dos custos das redes de permutadores. .... 48

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Tipos de processo de síntese de querosene parafínico a partir de biomassa de acordo com a sua origem – (Yang <i>et al.</i> , 2019).....	23
Tabela 2 – Perfil dos ácidos gordos provenientes do óleo alimentar usado – (Haigh <i>et al.</i> , 2014) .....	36
Tabela 3 – Seletividade das reações no reator de hidrogenação – (Chu <i>et al.</i> , 2017).....	37
Tabela 4 – Condições de processo do reator de hidrogenação.....	38
Tabela 5 – Condições de processo da separação de gases e água.....	39
Tabela 6 – Composição mássica do produto do reator de isomerização e hidrocraqueamento – (Abhari <i>et al.</i> , 2010). .....	40
Tabela 7 – Condições de processo do reator de hidrocraqueamento.....	41
Tabela 8 – Condições de processo da seção de destilação.....	42
Tabela 9 – Condições das correntes de integração energética. ....	43
Tabela 10 – Comparação dos resultados dos casos de otimização. ....	47



## Siglas e Abreviaturas

FT	<i>Fischer Tropsch</i>
HEFA	Ésteres e ácidos gordos hidroprocessados
SPK	Querosene sintético parafínico
SPK/A	Querosene sintético parafínico com aumento de conteúdo aromático
ASTM	Associação americana de testes e materiais
SAF	Combustíveis de aviação sustentáveis
HRJ	Combustível renovável hidroprocessado
HDO	Hidrodessoxigenação
ATJ	Biocombustíveis de aviação a partir de álcool
WGS	Deslocamento de gás-água
PSA	Adsorção com modulação de pressão
GREET transportes	Emissões reguladas por gases de efeito de estufa e uso de energia nos transportes
ICAO	Organização da Aviação Civil Internacional
CORSIA	Política de Compensação e Redução de Carbono para a Aviação Internacional
GEE	Gases de efeito de estufa
HENS	Metodologia de criação de rede de permutadores de calor
HEN	Rede de permutadores de calor
HINT	Software de integração energética
NRTL	Modelo não aleatório de dois líquidos



# 1. INTRODUÇÃO

O tráfego aéreo mundial está a ter um aumento constante há alguns anos e prevê-se que cresça a uma taxa de aproximadamente 4-5% ao ano (Advisory Council for Aeronautics Research in Europe, 2020).

Além disso, o maior foco na mudança climática durante a última década criou pressão para reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Foi estimado que o setor aeronáutico represente 2% das emissões globais de CO<sub>2</sub> introduzidas pelo homem, e que em 2019 este sector representou um valor de emissões de 914 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> (Global & European Dynamics, 2021). Devido à previsão para o aumento do tráfego aéreo nos próximos anos, enquanto outras indústrias irão para opções de redução de carbono, a indústria de aviação tende a ir pelo mesmo caminho. Esta é uma das razões pelas quais foi decidido incluir o setor aeronáutico no Esquema de Comércio de Emissões de Gases de Efeito Estufa da União Europeia (EU-ETS, do inglês *European Union Greenhouse Gas Emission Emission Trading Scheme*) desde 2012.

A Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA) adotou uma meta voluntária muito ambiciosa de eficiência de combustível: reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> em 50% até 2050, em comparação com o nível de 2005. Consequentemente, a busca de novos combustíveis alternativos para aeronaves parece ser uma solução promissora e necessária do ponto de vista de segurança energética e ambiental. Se a aviação pretende reduzir as suas emissões de gases de efeito estufa, tem que recorrer aos biocombustíveis, que são combustíveis com potencial para alcançar uma economia significativa de emissões de gases de efeito estufa. Alguns dos passos para uma meta de redução de CO<sub>2</sub> podem ser alcançados com os aumentos de eficiência previstos através de melhorias nas aeronaves, medidas operacionais ou mudanças na infraestrutura. Mas estas medidas não são suficientes e são necessárias reduções adicionais. Uma redução significativa das emissões de CO<sub>2</sub> pode ser obtida com o uso de biocombustíveis, desde que sejam alcançadas baixas emissões na etapa de cultivo da biomassa e sua origem.

O esforço para desenvolver combustíveis alternativos para a aviação já começou, com foco nos combustíveis *Fischer Tropsch* (FT). O querosene sintético parafínico genérico FT (SPK) foi aprovado para uso em misturas, em até 50% de volume, na ASTM D7566 em agosto de 2009 (Rumizen, 2021). A segunda classe de combustíveis alternativos aprovados para certificação são os Ésteres e Ácidos gordos hidroprocessados (HEFA), também chamado Óleo Vegetal Hidrogenado (HVO, do inglês *Hydrogenated vegetable oil*) ou Jato Renovável Hidroprocessado (HRJ, do inglês *Hydroprocessed renewable jet*); ele abrange o combustível de aviação hidrocarboneto produzido a partir de óleos animais ou vegetais (triglicerídeos) por hidroprocessamento. Este combustível também tem sido chamado Bio-SPK, embora se deva lembrar que o FT-SPK inclui biomassa para combustíveis líquidos que podem igualmente ser chamado Bio-SPK. A especificação ASTM D7566 está estruturada para suportar várias classes de combustíveis alternativos em seus apêndices e a HEFA foi aprovada para uso em até 50% de volume em misturas com querosene em ASTM D7566 em julho de 2011 (Rumizen, 2021). Agora pode ser utilizado nos combustíveis ASTM D1655.

Estas orientações também mostram que será necessária uma taxa de incorporação elevada, o que implicará em grandes investimentos. Além disso, foi levantada a questão da utilização

de biocombustíveis, ligada à necessidade de uma produção otimizada para atender a esses objetivos.

O objetivo deste trabalho é:

- Simular a produção de Bio-jet-fuel, utilizando a rota de produção HEFA a partir de condições definidas pela literatura.
- Integração energética para otimizar o consumo energético das utilidades externas, com uma comparação económica de diferentes cenários de integração
- Análise ambiental das reduções de emissões de CO<sub>2</sub> equivalente com o uso de combustível sustentável em comparação ao uso de combustível de aviação de origem fóssil.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO

Entre 2009 e 2013, o consumo de combustíveis para uso no sector dos transportes, tanto para união europeia como para Portugal, apresentou uma queda devido a recessão de 2010-2013, mas a partir de 2014 até 2019 o consumo voltou a aumentar. Contudo o impacto da recessão para Portugal foi muito maior dado que até 2019 ainda não se tinha alcançado os patamares de 2009. Em 2020 com a pandemia de COVID-19 o consumo de combustíveis teve uma queda drástica (EUROSTAT, 2022) e após o fim da pandemia, espera-se uma tendência de crescimento do consumo, que já se verifica atualmente. A evolução dos consumos no sector transportes desde 2009 a 2019 encontra-se representada na Figura 1.

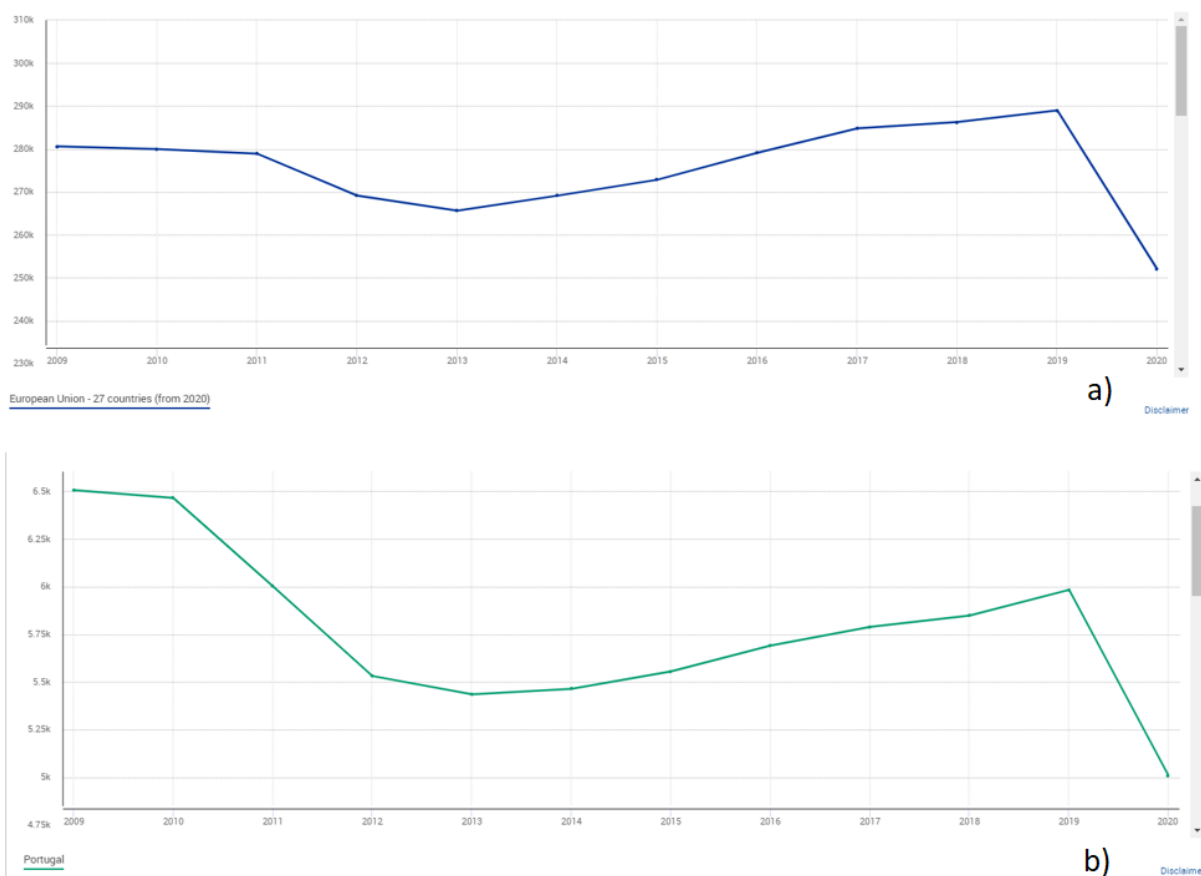


Figura 1: Consumo final de combustíveis para transportes em mil toneladas de óleo equivalente (a) União europeia, (b) Portugal, (EUROSTAT, 2022).

O aumento do consumo de combustíveis traz como consequência o aumento das emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que é um dos principais gases de efeito de estufa, com implicações no aumento da temperatura do planeta e com impactos ambientais catastróficos como por exemplo: o degelo dos polos e a elevação do nível do mar, a mudança das correntes oceânicas, o aquecimento dos oceanos, lagos e rios, a acidificação dos oceanos, a falta de

abastecimento de água, descongelamento do *permafrost* e alguns eventos climáticos mais extremos, como ondas de calor, inundações, secas ou tempestades, incêndios florestais e extinção em massa de algumas espécies (Global & European Dynamics, 2021). Todos estes cenários se afiguram como catastróficos e que devem ser contidos, pelo que a redução das emissões de CO<sub>2</sub> é crucial e urgente.

O CO<sub>2</sub> emitido pelo setor de energia representa 73,2% do total de emissões equivalentes de CO<sub>2</sub> no ano de 2016, portanto o estudo para desenvolvimento e implementação de biocombustíveis em grande escala seria bastante pertinente (como por exemplo os biocombustíveis a utilizar no sector específico da aviação), para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e outros gases de efeito de estufa, (Global & European Dynamics, 2021).

A aviação foi responsável pela queima de 363 bilhões de litros de combustível de avião que representam 2% de todas as emissões de CO<sub>2</sub> introduzidas pelo homem no planeta, que em 2019 representou 914 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>. (Global & European Dynamics, 2021).

Em 2020 no período pré-covid a indústria da aviação desempenhou um papel muito importante na economia global, com 87,7 milhões de empregos e 3,5 trilhões de dólares que representa 4,1% do PIB global (Global & European Dynamics, 2021)..

A aviação é um meio eficiente de transporte de longa distância (intermunicipal, inter-regional e internacional) dado que cerca de 80% das emissões da aviação são produzidas em voos com mais de 1.500 quilômetros, operando em muitos lugares de forma mais eficiente do que as alternativas, tais como estradas e até mesmo ferrovias e por vezes como único meio de transporte.

De acordo com as estimativas atuais, espera-se que em 2024 recupere-se as condições normais de funcionamento e as empresas, principalmente aquelas que envolvem transações internacionais e que dependem de sua rapidez e eficiência. Até 2038, o ATAG (*Air transport action group*) estima que 8,2 bilhões de passageiros sejam servidos pela indústria aérea através dos principais aeroportos do mundo (Air Transport Action Group, 2020), o que demonstra que o potencial crescimento do sector e conseqüentemente grandes quantidades de combustível continuarão a ser necessárias, com as conseqüentes emissões de CO<sub>2</sub>.

De facto, os benefícios económicos e sociais do sector da aviação são claros, dada a importância do crescimento do sector para todos os países desenvolvidos e em desenvolvimento. Assim, é importante que o sector cresça de forma sustentável com a responsabilidade de considerar as ações climáticas tomando medidas para reduzir os impactos ambientais, de acordo com os objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) (Air Transport Action Group, 2020).

Assim, o desafio para o sector da aviação é reduzir as emissões, mantendo os benefícios de um sector de transporte aéreo em crescimento. Para enfrentar este desafio, a indústria da aviação concordou com uma estrutura de ação climática global e setorial para enfrentar as emissões em 2008 (Air Transport Action Group, 2020). A estrutura é baseada em um conjunto de três objetivos globais, a curto, médio e longo prazo:

- Curto prazo: Atingir uma eficiência de combustível de 1,5% em média anual até 2020. (cumprido em 2019, com uma média de 2% ao ano).
- Médio Prazo: Estabilizar os níveis de emissões de CO<sub>2</sub> através de um crescimento neutro em carbono.

- Longo Prazo: Reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> até 2050 em 50% do que estava em 2005.

Para atingir estes objetivos, as indústrias têm vindo a implementar algumas estratégias coletivas, ao longo dos anos, que contribuam para reduzir as emissões da aviação, no ar e em terra, com progressos significativos nos equipamentos e nas operações levando a uma maior eficiência na quantidade de combustível utilizado e nas emissões de CO<sub>2</sub>. De fato, por passageiro, um voo realizado em 2020 produziu cerca da metade do CO<sub>2</sub> produzido pelo mesmo voo em 1990.

As elevadas pressões ambientais para uma redução da dependência de combustíveis de origem fóssil e conseqüente descarbonização do sector, está a impulsionar um grande esforço internacional no setor da aviação, no sentido de encontrar soluções alternativas (Doliente et al., 2020).

A substituição da frota por outras aeronaves com tecnologias de baixo carbono não é uma alternativa viável, devido ao elevado tempo devida útil e um custo capital significativo das aeronaves, portanto tecnologias *drop-in* que consiste na modificação/adaptação dos motores já existentes parece uma solução mais viável (Doliente et al., 2020).

Os combustíveis de aviação sustentáveis (também conhecidos como SAF, do inglês *sustainable aviation fuel*), que terá a sua descrição pormenorizada no capítulo 2.1.1, poderão ser a chave para a estratégia de redução de emissões da indústria do sector. Em 2020 menos de 1% do uso global foram provenientes de combustíveis de aviação sustentáveis, mas a previsão é de que esse valor chegue a 2% até 2025 (equivalente a 7 bilhões de litros) (Air Transport Action Group, 2020).

Os combustíveis SAF são quimicamente idênticos aos combustíveis de jato tradicional e devem atender a algumas especificações do combustível tradicional. Contudo não são produzidos a partir de combustíveis fósseis, mas sim sintetizados a partir de matérias-primas sustentáveis. Estas matérias-primas podem tomar a forma de matéria vegetal, resíduos municipais, até mesmo óleo alimentar usado ou até mesmo extrair CO<sub>2</sub> da atmosfera e usar eletricidade de fonte renovável para produzir os combustíveis de aviação sustentáveis.

A indústria da aviação tem uma visão clara relativamente às fontes de seus combustíveis sustentáveis, nomeadamente que devem ser produzidos a partir de matérias-primas sem afetar negativamente o abastecimento de alimentos, água ou uso da terra e não podem trazer outras conseqüências ambientais e sociais. Para qualificar-se como SAF, um combustível deve comprovadamente emitir menos carbono durante seu ciclo de vida comparado a um combustível tradicional e deve cumprir certos critérios de sustentabilidade reconhecidos internacionalmente. "Ciclo do carbono" refere-se a todas as emissões produzidas durante todo o processo, desde a extração ou coleta da matéria-prima até a refinação, transporte e utilização do combustível conforme apresentado na Figura 2 (Air Transport Action Group, 2017).

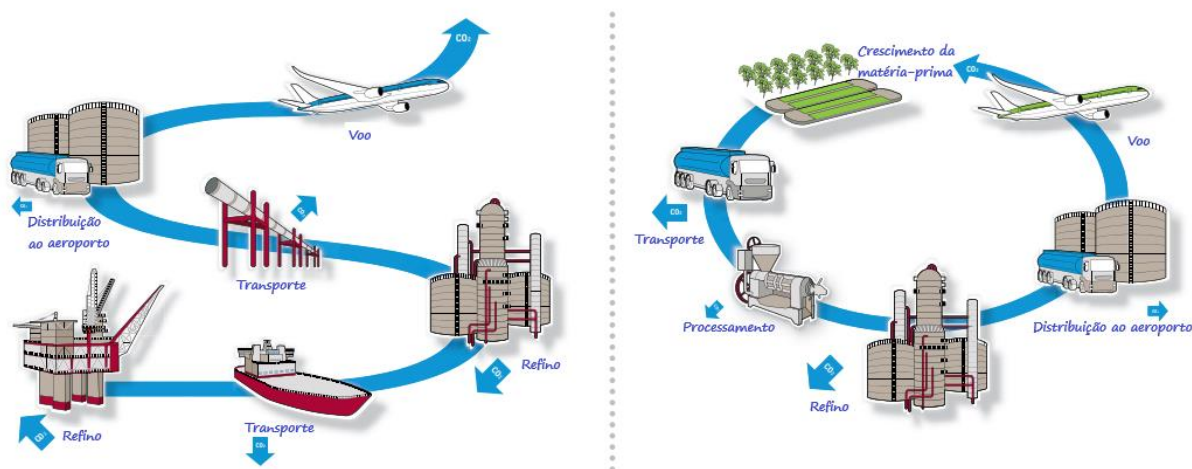


Figura 2: (a) ciclo do carbono de combustível fóssil e (b) ciclo de vida do carbono de combustível SAF. Traduzido (Air Transport Action Group, 2017)

A indústria da aviação está trabalhando em conjunto com grupos de clientes/utilizadores, produtores de combustíveis, estratégias de certificação de sustentabilidade para garantir que quaisquer combustíveis utilizados pela indústria sejam, de fato, a partir de fontes sustentáveis. Ao investigar apenas combustíveis que podem ser fabricados a partir de matérias-primas sustentáveis, a indústria da aviação está determinada a não repetir os erros cometidos com as primeiras gerações de combustíveis alternativos (que substituem os combustíveis fósseis) no transporte (Air Transport Action Group, 2020).

O SAF deve ter as mesmas qualidades e características do combustível convencional, isto é importante para garantir que os fabricantes não tenham que redesenhar motores ou aeronaves, e que os fornecedores de combustível e os aeroportos não tenham que construir novos sistemas de entrega de combustível. Atualmente, a indústria está focada na produção de SAF para uma substituição *drop-in* para o combustível de jato convencional. Os combustíveis *drop-in* são combinados com o combustível à base de petróleo, seja como uma mistura ou potencialmente, no futuro, como uma substituição de 100%, e essas percentagens serão descritas adiante para cada caso específico segundo a legislação atual. Em resumo, a Figura 3 esquematiza como o combustível para jato convencional é misturado com SAF, e aprovado para conformidade técnica. Para garantir a conformidade técnica e de segurança, o SAF deve passar por rigorosos testes de laboratório, em solo e de voo sob um padrão reconhecido internacionalmente (Air Transport Action Group, 2017). Devem ser avaliados: a fluidez em baixas temperaturas (ponto de congelamento e viscosidade), a estabilidade de oxidação térmica (estabilidade térmica e estabilidade de oxidação), as características de combustão (ponto de fumaça e emissões), compactabilidade (dilatação volumétrica, lubrificidade), volatilidade (propriedades de destilação e ponto de fulgor) e medição de combustível (densidade e calor de combustão) (Yang *et al.*, 2019).

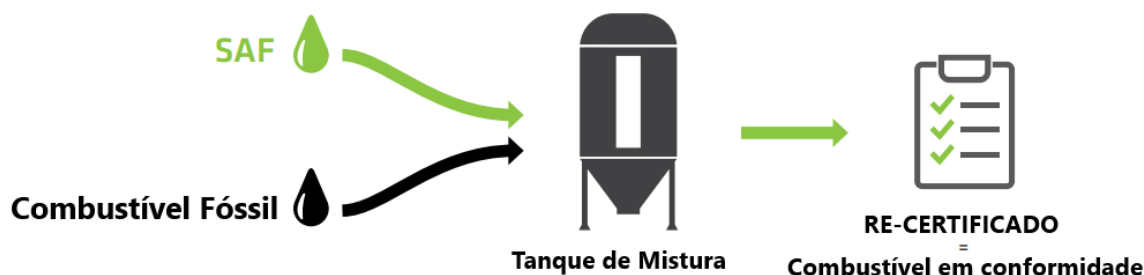


Figura 3: Processo de aprovação de um combustível com SAF incorporado. Traduzido (Air Transport Action Group, 2017).

Em termos de sustentabilidade, os SAF podem emitir cerca de 80% menos carbono durante seu ciclo de vida em comparação com os combustíveis fósseis (Air Transport Action Group, 2017). Também estão a decorrer estudos para a produção de combustíveis com um ciclo de vida de emissões negativas, o que significa que eles absorvem mais CO<sub>2</sub> do meio que emitem (Jafri *et al.*, 2022). Uma grande vantagem do SAF é a diversidade de matérias-primas disponíveis, podendo-se utilizar matérias-primas que sejam abundantes em uma determinada região do mundo, seja resíduo florestal, resíduos agrícolas ou resíduos municipais em todo o mundo.

O desafio para esta nova indústria é produzir estes combustíveis em quantidades suficientes para torná-los comercialmente viáveis, o que irá exigir altos investimentos por parte da indústria e apoios por parte dos governos. Os organismos de desenvolvimento e investigação e as empresas produtoras de combustíveis também têm um papel extremamente importante a desempenhar para tornar a transição energética da aviação uma realidade.

Salienta-se que desde que o uso do SAF foi aprovado em 2011, mais de 420.000 voos foram realizados com uma mistura de combustível tradicional e SAF e desde 2020 o SAF vem sendo usado rotineiramente por várias partes interessadas, incluindo companhias aéreas e seus parceiros em seis aeroportos internacionais, e há planos de uso de aeroportos adicionais em um futuro próximo (Air Transport Action Group, 2020).

### 2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO

O SAF é um querosene parafínico (hidrocarboneto alceno) sintetizado a partir de biomassa (SPK, do inglês *synthesized paraffinic kerosene*) que é misturado ao combustível de aviação derivado de petróleo convencional (Yang *et al.*, 2019). A Tabela 1 apresenta os cinco tipos de processo de síntese de combustíveis SPK, consoante a sua origem.

Tabela 1 – Tipos de processo de síntese de querosene parafínico a partir de biomassa de acordo com a sua origem – (Yang *et al.*, 2019).

<b>Tipos</b>	<b>Origem do combustível</b>	<b>Breve descrição do processo</b>
HEFA-SPK	<i>Biomassa oleaginosa</i>	Desoxigenação de óleos e gorduras → Hidroprocessamento
FT-SPK	<i>Biomassa</i>	Gaseificação da biomassa → Fischer-Tropsch → Hidroprocessamento
FT-SPK/A	<i>Biomassa</i>	Gaseificação da biomassa → Fischer-Tropsch → Hidroprocessamento → Aumentar o conteúdo aromático
ATJ-SPK	<i>Biomassa agrícola</i>	Hidrólise da biomassa → Fermentação de açúcar para álcool → Desidratação → Oligomerização → Hidrogenação → Fracionamento
SIP-SPK	<i>Açúcar</i>	Hidrólise da biomassa → Fermentação de açúcar para farneceno → Hidroprocessamento → Fracionamento

A tecnologia atual permite que estes bicombustíveis de aviação possam ser produzidos a partir de uma ampla gama de matérias-primas, entre eles: Resíduos sólidos municipais, resíduos celulósicos, óleo alimentar usado, óleos de origem vegetal, algas e até resíduos energéticos industriais (Air Transport Action Group, 2017).

#### 2.1.1.1. FISCHER-TROPSCH (FT-SPK)

A tecnologia de Fisher-Tropsch (FT) aprovada em 2009 tem sido amplamente estudada para converter o gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) em combustíveis líquidos desejáveis (Yang *et al.*, 2019). A FT-SPK deve conter uma alta percentagem de iso-parafinas e um máximo de 15% (m/m) de ciclo-parafinas, e não deve possuir nem enxofre, nem conteúdo aromático (Schulz, 1999). Entretanto, a tecnologia de conversão é cara e sua eficiência varia entre 25% e 50%. Os biocombustíveis produzidos por essa tecnologia têm baixa lubricidade devido à ausência de enxofre, mas este problema é superado quando são incorporados com combustível à base de petróleo (pode ser incorporado em até 50%) (Wang & Tao, 2016).

As distribuições de hidrocarbonetos através da tecnologia FT podem variar com diferentes matérias-primas originais (como gás natural, carvão e biomassa) e rotas de hidroprocessamento. Foram analisados e comparados de forma ampla as composições químicas de uma mistura de combustível FT-SPK com combustível fóssil por cromatografia de gás bidimensional, tendo verificado que as principais composições químicas do FT-SPK e do combustível de jato eram muito semelhantes, com exceção do teor de alquil benzeno (2,73 % para FT-SPK e 14,05 % de percentagens mássicas (Westhuizen *et al.*, 2011).

### 2.1.1.2. PRODUÇÃO DE ÉSTERES HIDROPROCESSADOS E ÁCIDOS GORDOS (HEFA-SPK)

Após a aprovação da utilização de combustível do processo de Fischer-Tropsch como aditivo em até 50% (v/v). A tecnologia HEFA foi certificada como outro componente de mistura para combustível fóssil jet em 2011, com um limite de adição também em 50% (v/v). A composição química e a posição de carbono da HEFA são geralmente similares à FT, indicando propriedades físico-químicas comparáveis entre FT e HEFA (Shonnard *et al.*, 2010).

O combustível produzido por este processo normalmente denominado " Combustível renovável hidroprocessado" (HRJ), bio-SPK ou "jato verde", e é um biocombustível de jato produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais através de tecnologias de hidroprocessamento, tais como hidrodessoxigenação (HDO), hidrodescarboxilação e hidroisomerização.

Vários óleos podem ser utilizados como matéria-prima na produção HEFA, como por exemplo o óleo de colza convencional em países europeus e óleos de soja e canola na América do Norte, bem como óleo não convencional de camelina, óleo de pinhão manso, óleo alimentar residual e óleo de algas (Shonnard *et al.*, 2010). Estes óleos não convencionais geralmente contêm um teor relativamente alto de ácidos gordos livres que podem ser convertidos pela tecnologia HEFA através de tratamentos de hidroprocessamento. Os óleos vegetais quimicamente são triglicérides que com elevado comprimento de cadeia de carbono (C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>), o que os torna indesejáveis para serem usados diretamente como combustíveis de turbinas de aviação após a hidrodessoxigenação. Assim, a hidroisomerização ou hidrocrackeamento são necessárias para reduzir o comprimento da cadeia de carbono para comprimentos adequados para biocombustível de jato (Robota *et al.*, 2013).

Wang e seus colaboradores desenvolveram uma rota de conversão divididas em quatro etapas para obter biocombustível de jato a partir de óleo vegetal: primeiro a transesterificação enzimática para obter ésteres metílicos de ácidos gordos, em segundo a hidrogenação parcial para obter ésteres metílicos de ácidos oleofínicos, em terceiro a metástase cruzada de olefinas para gerar nova ligação C-C e obter 1-deceno ( $\alpha$ -olefina, C<sub>10</sub>) e 1-decenóico ácido metil-éster (C<sub>11</sub>), e por fim a hidrodessoxigenação catalítica para obter biocombustível de jato (hidrocarbonetos saturados C<sub>10</sub>) (Wang *et al.*, 2018).

Entretanto, alguns estudos afirmaram que o destilado de biodiesel poderia ser usado diretamente como um componente de mistura para biocombustíveis de jato. Por exemplo, foi avaliada a produção de um biocombustível de jato enriquecido com ésteres (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>) a partir da destilação dos ésteres metílicos de ácidos gordos do babaçu, a uma faixa de temperatura entre 100-200 °C, e obtiveram uma quantidade até 6 % (v/v) do biocombustível que pode ser misturado com o combustível fóssil, dando um desempenho satisfatório ao combustível misturado (Oliveira *et al.*, 2018).

### 2.1.1.3. FISCHER-TROPSCH COM AUMENTO DE CONTEÚDO AROMÁTICO (FT-SPK/A)

A via de síntese de Fisher-Tropsch com aditivos de aromáticos foi aprovada em 2015 (Air Transport Action Group, 2017), e foi determinado que devia conter menos de 20 % (m/m) de aromáticos. As especificações padrões da FT-SPK/A são similares às da FT-SPK e HEFA, com uma exceção em termos de conteúdo aromático, bem como uma exigência ligeiramente diferente em densidade.

A importância de adicionar uma quantidade adequada de aromáticos em n-parafinas foi identificada pelos investigadores através da modelagem cinética do querosene. Foi produzido um biocombustível aromático C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> através da despolimerização catalítica da lenhina seguida pela alquilação dos aromáticos; o biocombustível cíclico C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> também foi gerado pela hidrogenação do biocombustível aromático. Várias propriedades críticas do biocombustível aromático puro e do cíclico foram caracterizadas, e ambos exibiram ponto de congelamento satisfatório, viscosidade cinemática e calor líquido de combustão. Assim, ambos combustíveis produzidos no estudo apresentaram um grande potencial para a produção de biocombustíveis do tipo FT-SPK/A (Bi *et al.*, 2015).

#### 2.1.1.4. ISO-PARAFINAS SINTETIZADAS (SIP-SPK)

As iso-parafinas sintetizadas a partir do hidrocessamento do produto de fermentação de biomassa (farneceno) foi certificado como um dos componentes de mistura (até 10% em volume) para combustível fóssil a jato em 2015. O farneceno é um alceno ramificado com fórmula química C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, é tipicamente derivado da biomassa lenhocelulósica e da cana-de-açúcar, produzido via fermentação na presença de biocatalisadores ou microorganismos. Similar ao processo HEFA, nesta via de síntese é feita hidrogenação para quebrar as duplas ligações nas cadeias de carbono e obter as iso-parafinas desejadas. As especificações padrões das iso-parafinas são muito diferentes das especificações dos processos FT SPK, HEFA e FT SPK/A, devido principalmente à sua composição química única e cadeia de carbono (um mínimo de 97 % de massa de farneceno que compreende a cadeia de hidrocarbonetos C<sub>15</sub>) (Serrano-Ruiz *et al.*, 2012)

Só se pode misturar até 10 % do combustível do tipo SIP em volume, com combustíveis fósseis, e isto porque suas cadeias relativamente longas de carbono resultam em alta viscosidade e baixo desempenho de combustão em motores de turbinas de aviação (Asakuma *et al.*, 2009). Embora apenas até 10 % de volume do SIP tenha sido aprovado como componente de mistura para combustíveis fósseis para jatos, em comparação com 50 vol.% para FT SPK, HEFA e FT SPK/A, esta nova fonte adicional de hidrocarbonetos sintetizados pode aliviar a questão crítica da disponibilidade de biomassa e da viabilidade econômica da produção de biocombustível de jato, além disso, a extração de hidrocarbonetos a partir do açúcar parece ser uma rota de custo relativamente baixo para a produção de biocombustível de jato em comparação com o processo FT SPK que normalmente requer altos custos de investimento (Buijs *et al.*, 2013).

#### 2.1.1.5. BIOCMBUSTÍVEIS DE ÁLCOOL (ATJ-SPK)

Os combustíveis que têm como origem um álcool (ATJ - *Alcohol-to-jet*) usam a biomassa hidrolisada para produzir açúcares fermentáveis, que depois da fermentação os álcoois são desidratados, oligomerizados, hidrogenados e fracionados para produzir o combustível do tipo ATJ-SPK (Yang *et al.*, 2019).

A incorporação dos biocombustíveis a partir de álcool foi certificada em 2016 como um componente de mistura (até 50 % volumétrico) para combustíveis a jato convencionais. Apesar de apenas ser permitido o uso de isobutanol e etanol para a produção da ATJ-SPK, está sendo estudado a possibilidade de utilização de todos os outros álcoois C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> para a produção da ATJ-SPK (GEVO, 2019). Foi feito um estudo comparando a produção de bio-jet-

fuel a partir de etanol e isobutanol e obtiveram que o custo de produção a partir de isobutanol é significativamente menor comparado ao etanol (Geleynse *et al.*, 2018).

Outro trabalho relatou que o ATJ-SPK consistia principalmente de duas moléculas alcanos ramificados e uma pequena quantidade de isómeros desses alcanos. Este combustível ATJ-SPK foi produzido pela empresa GEVO utilizando microorganismos para produção isobutanol, seguido pela desidratação catalítica do mesmo para obter monómeros de alceno. Estes monómeros foram então oligomerizados para gerar compostos com o comprimento desejável da cadeia de carbono, seguido pela hidrogenação para eliminar quaisquer ligações duplas remanescentes (Luning Prak *et al.*, 2015).

## 2.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES HIDROPROCESSADOS E ÁCIDOS GORDOS (HEFA-SPK)

O processo HEFA é baseado nos triglicéridos, que são os principais constituintes de todos os óleos e gorduras vegetais que podem ser encontrados na natureza (Sotelo-Boyas *et al.*, 2012). Uma molécula de triglicérido é um éster derivado do glicerol com três ácidos gordos. A diferença entre uma molécula de triglicérido e ácido gordo encontra-se exemplificada na Figura 4.

Os ácidos gordos podem ser saturados ou insaturados (dupla ligação entre dois átomos de carbono, C=C). O grau de saturação de um triglicérido ou de ácido gordo tem um impacto sobre a hidrogenação: quanto mais a molécula está saturada, menos precisa de ser hidrogenada.

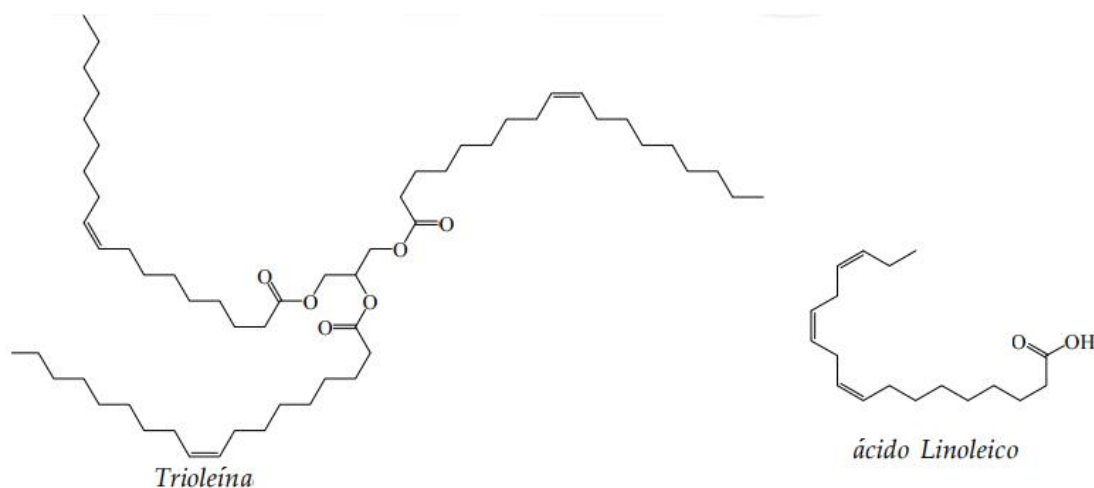


Figura 4: Exemplo de triglicérido (Fórmula estrutural da Trioleína) e ácido gordo (Fórmula do ácido linoleico). Traduzido (Sotelo-Boyas *et al.*, 2012)

O Biocombustível para jatos HEFA é usualmente produzido pela hidrogenação do óleo vegetal com hidrogénio. A Figura 5 mostra um diagrama simplificado do fluxo de blocos de todo o processo (Sotelo-Boyas *et al.*, 2012).

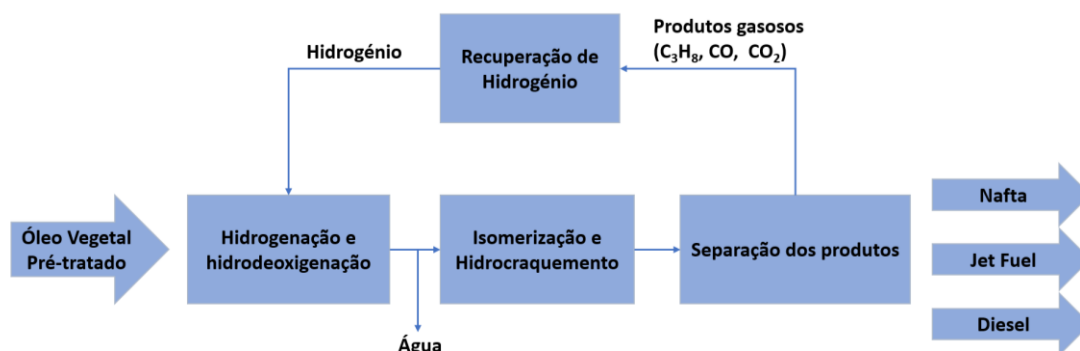


Figura 5: Diagrama de blocos do processo HEFA.

Como descrito na Figura 5, as principais etapas do processo são a hidrogenação e a hidrodeoxigenação dos óleos e gorduras vegetais, depois a isomerização e o hidrocraqueamento dos produtos saturados e desoxigenados e finalmente a sua separação numa coluna de destilação, de modo a obter o biocombustível de jato e gasóleo desejado (Sotelo-Boyas *et al.*, 2012).

### 2.2.1. PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

Antes da conversão para biocombustível, os óleos de triglicéridos provenientes de alguma fonte vegetal ou animal devem ser pré-tratados para remover os contaminantes indesejáveis. O processo típico do tratamento do óleo vegetal consiste na refinação (neutralização e lavagem dos ácidos gordos), no branqueamento (remoção de componente sólido, impurezas insolúveis, como metais, fosfolípidos, corantes) e desodorização (extrair o odor dos ácidos gordos) (Treese *et al.*, 2015, p. 965-1005).

### 2.2.2. HIDROGENAÇÃO DO TRIGLICÉRIDO

O óleo já pré-tratado vai então para o primeiro reator, onde tem lugar a hidrogenação e a hidrodeoxigenação. Durante esta etapa, as ligações duplas (C=C) dos ésteres de ácidos gordos de cadeia longa são saturadas e desoxigenadas, com a presença de hidrogénio e catalisador. Isto significa que o produto desejável não conterá qualquer molécula de oxigénio, mas será apenas uma mistura de diferentes comprimentos de hidrocarbonetos, com água e propano como subprodutos. Esta mistura é uma vantagem uma vez que foi relatado que ambas as ligações duplas (C=C) e C=O implicam uma baixa estabilidade anti-oxidação, o que é o caso do biodiesel (Liu *et al.*, 2012).

Este é o estado em que não há perda de carbono, e pode ser considerado estado ideal, já no processo real, o dióxido de carbono e o monóxido de carbono também podem ser gerados como subprodutos. De facto, a remoção de oxigénio dos triglicéridos ocorre através de três reações diferentes e também influenciam os produtos de hidrocarbonetos. Estas três reações são descritas na Figura 6 com o triglicérido Trioleína (C<sub>57</sub>H<sub>104</sub>O<sub>6</sub>) como exemplo, que é o composto principal do óleo de colza (Sotelo-Boyas *et al.*, 2012).

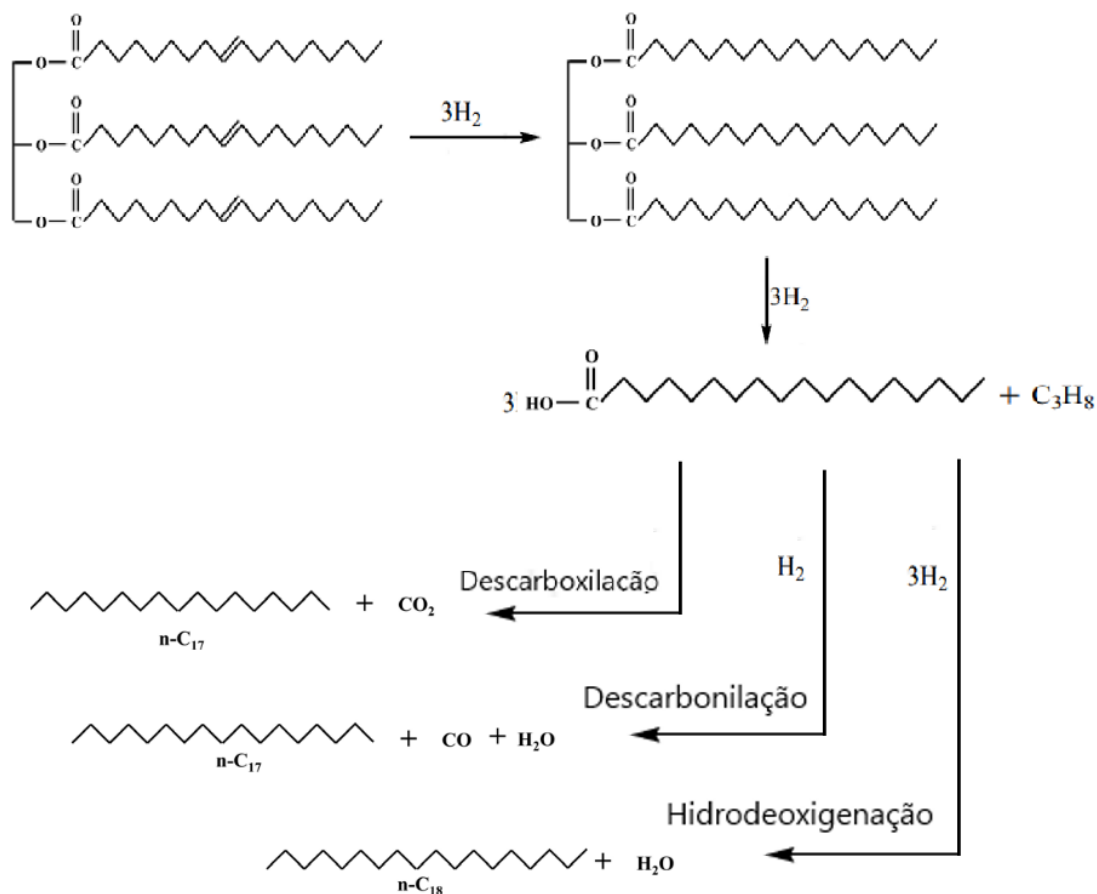
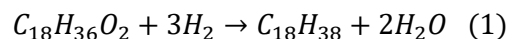


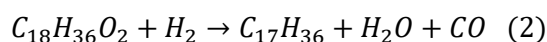
Figura 6: Rotas que ocorrem durante a hidrogenação da Trioleína. Adaptado de (Sotelo-Boyas *et al.*, 2012).

A trioleína é primeiro saturada com hidrogénio e é dividida em três moléculas de ácido esteárico (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>) mais uma molécula de propano. Em seguida, a remoção do oxigénio (desoxigenação) do ácido esteárico aparece através de três reações também apresentadas na Figura 6 (Sotelo-Boyas *et al.*, 2012) e serão descritas a seguir:

- A hidrodeoxigenação gera apenas água durante a remoção do oxigénio e o n-alceno resultante tem o mesmo número de átomos de carbono que o ácido graxo correspondente ligado nos triglicéridos originais, neste caso o ácido esteárico, que tem 18 átomos de carbono (Equação 1), e essa reação dentre as 3 principais é a reação principal.

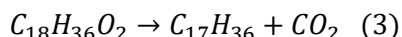


- A descarboxilação tem monóxido de carbono e a água como subprodutos, consequentemente o hidrocarboneto tem um átomo de carbono a menos do que comparado a hidrodeoxigenação e é representada pela Equação 2.



- A descarboxilação produz apenas dióxido de carbono como subproduto, pelo que não necessita de hidrogénio adicional. A molécula de alceno tem também um átomo de

carbono a menos do que o ácido gordo correspondente (ácido esteárico, neste caso) e é representada pela Equação 3.



As condições de operação mais típicos para essas reações de conversão de triglicérido em hidrocarbonetos, a temperatura típica e a pressão de hidrogénio situam-se, respetivamente, entre 280 e 450°C e acima de 30 bar, com a presença de um catalisador (Sotelo-Boyas *et al.*, 2012).

Atualmente, são utilizados vários tipos de catalisadores para a hidroxigenação, tais como catalisadores de metais nobres suportados em excesso como Pb ou Pt, catalisadores de óxidos de metais como NiMo, CoMo, sulfuretos de NiW e catalisadores micro e mesoporosos, que são conhecidos por rachar os triglicéridos para frações de hidrocarbonetos. E optaremos pelo uso dos catalisadores de óxidos metálicos pois têm sua eficácia comprovada para aplicações industriais (Kubičková & Kubička, 2010).

Os produtos gasosos (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) normalmente proporcionam reações de metanação, entretanto foi demonstrado que com o uso de catalisadores de NiMo, essas reações não foram observadas, dentro das condições estudadas (Veriansyah *et al.*, 2012).

### 2.2.3. ISOMERIZAÇÃO E HIDROCRACQUEAMENTO DE CADEIAS LONGAS DE HIDROCARBONETOS

O produto da hidrogenação dos triglicéridos é uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa e para obtermos o produto final (combustível) e é necessário isomerizar e hidrocraquear esses alcanos.

Durante o processo de isomerização, os alcanos serão convertidos em isómeros, que têm propriedades similares dos combustíveis de jato de origem fóssil e para isso é necessária uma grande quantidade de hidrogénio, alta pressão (de 30 a 100bar) e alta temperatura (de 280 a 400°C).

O processo de hidrocraqueamento envolve a quebra das ligações de carbono da molécula de cadeia longa transformando em cadeias menores na presença de hidrogénio e catalisador, de modo a ter produtos com menor massa molecular e com faixas de ebulição similares as faixas do gasóleo e do jet fuel. A Figura 7 representa um exemplo de uma reação de hidrocraqueamento. Cadeias com carbonos superiores 14 são considerados produtos de diesel, na faixa C9-C14 são considerados combustíveis de aviação e na faixa entre C4-C8 são considerados como produtos de nafta.

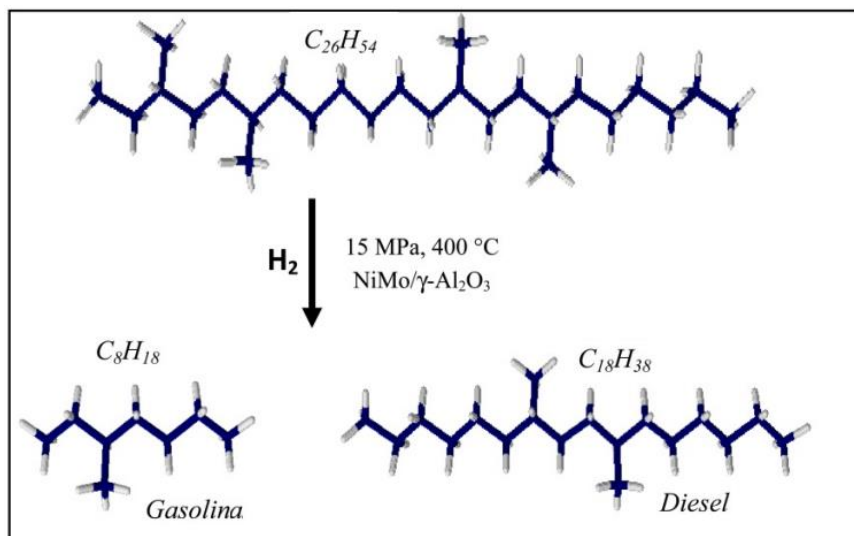


Figura 7: Exemplo de hidrocraqueamento de uma cadeia longa  $C_{26}H_{54}$  com catalisador  $NiMo/Al_2O_3$  (Sotelo-Boyas *et al.*, 2012)

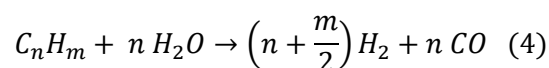
Normalmente as duas etapas de hidrocraqueamento e isomerização são feitas no mesmo reator por uma questão de redução de custos. Ambos são processos exotérmicos e necessitam de um catalisador, como por exemplo os zeólitos (Sotelo-Boyas *et al.*, 2012).

#### 2.2.4. SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS

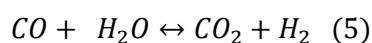
Após as etapas de isomerização e hidrocraqueamento, a mistura de hidrocarbonetos para é encaminhada para uma coluna de destilação a fim de separar as frações de diesel, bio-jet-fuel e nafta. O produto gasoso deve ser previamente dividido e pode-se fazer um reciclo do hidrogénio, a fim de cobrir a necessidades de hidrogénio do processo e gerar uma poupança.

#### 2.2.5. RECUPERAÇÃO DE HIDROGÉNIO

Normalmente nas refinarias, o hidrogénio é inicialmente recuperado por uma reformadora de vapor, que transforma os resíduos gasosos em gás hidrogénio e monóxido de carbono, representado genericamente pela Equação 4.



Para o aumento da quantidade de hidrogénio após a passagem pela reformadora de vapor, ocorre a reação de deslocamento do gás-água (WGSR - *water-gas-shift reaction*) representada pela Equação 5.



Por fim, o hidrogénio é separado dos outros gases com uma unidade de adsorção com modulação de pressão (PSA - *Pressure-swing adsorption unit*), com uma taxa de recuperação de hidrogénio de 90% e uma pureza do produto de 99% do volume (Rahimpour *et al.*, 2013). A Figura 8 apresenta um esquema simplificado de uma unidade de recuperação de hidrogénio.

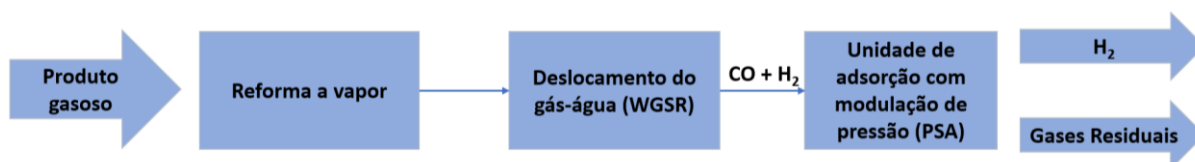


Figura 8: Esquema de uma unidade de recuperação de hidrogénio.

### 2.3. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

A simulação de processos é uma representação baseada em modelos de diferentes processos como químicos, físicos, biológicos e outras operações unitárias utilizando um *software* com uma rotina computacional (Rhodes, 1996). Usando o conhecimento das propriedades químicas e físicas de componentes puros e misturas, de reações, e de modelos matemáticos, permite a simulação de um processo em computadores. No *software* de simulação de processos, as operações unitárias são conectadas por correntes de produtos e são representadas por diagramas de fluxo de processo (*Process flow diagrams*). A intenção final da simulação do processo é otimização do processo necessário (UniSim training guide, 2019).

A simulação de processos utiliza modelos diferentes que introduzem aproximações e suposições, mas permitem a descrição de uma propriedade sobre uma ampla gama de temperaturas e pressões que podem não ser cobertas por dados. Os modelos também permitem a interpolação e extrapolação - dentro de certos limites - e permitem a busca de condições fora da gama de propriedades conhecidas (M. Edwin *et al.*, 2017).

O principal objetivo de uma indústria química é produzir produtos com valores de qualidade precisos e a custos mínimos. É necessário utilizar modelação, simulação e ferramentas de otimização para satisfazer estes objetivos (UniSim training guide, 2009). Um simulador químico é definido como um instrumento que resolve um problema químico complexo (M. Edwin *et al.*, 2017). É possível resolver problemas utilizando modelos termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor, pacotes de componentes, que contém os valores necessários para o cálculo de Propriedades a partir dos modelos termodinâmicos, componentes do modelo matemático das principais operações unitárias, seção para calcular balanços de massa, balanços de energia e equilíbrio líquido-vapor (Sokolowski & Banks, 2009).

Inicialmente a simulação de processos foi usada para simular processos de estado estacionário e que depois foi incorporada a simulação dinâmica. Neste estudo, é feita a simulação da unidade de produção de bio-jet-fuel utilizando a rota de produção HEFA, através do *software* de projeto UniSim R470. O *software* de projeto UniSim da Honeywell é uma

ferramenta para projeto, otimização e operação de um processo químico e é semelhante a outro software amplamente utilizado o Aspen Plus e Aspen Hysis da Aspen Tech (C. Patrascioiu & M. Jamali, 2018).

Muitos trabalhos vêm sendo utilizados simuladores de processo a fim de verificar a viabilidade de se simular esse tipo de processo. Nesses trabalhos foram feitas simulações da produção de bio-jet-fuel utilizando a rota HEFA a partir de diferentes fontes de matéria-prima (Barbera *et al.*, 2020; Bwapwa *et al.*, 2018; Gutiérrez-Antonio *et al.*, 2018). Barbera e seus colaboradores fizeram uma análise tecno-econômica e avaliação do ciclo de vida de produção de bio-jet-fuel e obtiveram na simulação em Aspen Plus a partir de uma alimentação de óleo alimentar usado (1000 ton/dia) uma produção de 770,7 ton/dia de nafta e querosene (Barbera *et al.*, 2020). Bwapwa e seus colaboradores fizeram um estudo laboratorial de cultivo de microalgas e extração de seu óleo para depois simular em Aspen Hysis a produção de bio-jet-fuel e a partir de 1500 kg/h de matéria-prima, foram obtidos 85% de conversão nas reações (Bwapwa *et al.*, 2018). Gutiérrez-Antonio e seus colaboradores simularam 5 condições de operação de colunas de destilação do processo de produção de bio-jet-fuel a partir de óleo de microalgas para se definir o melhor cenário econômico em termos de consumo de utilidades das colunas de destilação e custo dos equipamentos (Gutiérrez-Antonio *et al.*, 2018).

## 2.4. OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO

O custo da energia tem aumentado drasticamente nos últimos anos, e é de se esperar que esta tendência continue, e devido às elevadas necessidades energéticas nos processos traduz-se num custo operatório significativo de uma indústria. Também existe uma crescente preocupação social com a sustentabilidade em termos do consumo energético global. Neste contexto, é de extrema importância a capacidade de otimizar o uso dos recursos e, em particular, da energia.

Duas metodologias diferentes têm sido aplicadas com sucesso para minimizar o uso de energia em processos químicos. A primeira delas é o *Heat Exchanger Network Synthesis* (HENS), onde é formulado uma otimização não-linear inteira mista (Biegler *et al.*, 1999). A principal vantagem deste método é sua capacidade de encontrar a melhor solução possível para o problema dentro da metodologia HENS. Entretanto, este método fornece informações muito limitadas sobre os fatores que determinam o consumo mínimo de energia de um processo, e sobre as possibilidades de modificar o processo para reduzir este mínimo. A segunda metodologia, e a que será utilizada nesse trabalho, é o chamado método *pinch*, que é baseado numa análise termodinâmica do processo (Linnhoff & Hindmarsh, 1982). Os elementos centrais deste método são o cálculo das metas de energia e custo para o processo, que informam acerca do consumo mínimo de energia e o custo mínimo da *Heat Exchanger Network* (HEN), bem como o projeto de uma HEN. Esta metodologia permite desenvolver uma rede de permutadores de calor que operam com o mínimo consumo de energia e, ao mesmo tempo, é uma boa aproximação da rede ótima em termos de custos. Além disso, fornece controle do projeto, e ajuda a identificar os parâmetros do processo que estão limitando a economia de energia. Por estas razões, o método de projeto *pinch* é uma ferramenta popular e bem estabelecida para o projeto de redes de permutadores.

Os cálculos requeridos pela metodologia *pinch* são conceitualmente simples e podem ser feitos à mão. Entretanto, em problemas de escala real podem tornar-se dispendiosos e demorados. Assim, a disponibilidade de um software de computador que executa essas tarefas repetitivas é de interesse para a aprendizagem e aplicação do método *pinch*. Foi

utilizado o *software* não comercial para o projeto de redes de trocadores de calor com o método pinch chamado Hint (*Heat Integration*). Sendo um *software* muito intuitivo e sua interface é apresentada de forma muito semelhante aos dos livros de referência (Martín & Mato, 2008).

A integração energética é amplamente utilizada para se reduzir o consumo de utilidades. Foi feita a otimização energética do processo de produção de Biodiesel utilizando o método pinch (Yun *et al.*, 2013).

## 2.5. IMPACTO AMBIENTAL

A avaliação do impacto climático do combustível a jato exige uma análise do ciclo de vida completo das emissões desse combustível desde a extração e processamento da matéria-prima até a combustão final, esse termo é conhecido como emissões *well-to-wake* (WtWa). Este valor pode então ser comparado com as emissões do *well-to-wake* do jet-fuel convencional para determinar se os combustíveis alternativos proporcionam economia nas emissões em relação ao combustível convencional e, em caso afirmativo, quantificar o valor dessa redução (International Civil Aviation Organization, 2019).

A intensidade de carbono do combustível para jato pode variar de acordo com a região, poço de petróleo bruto e refinaria e pode mudar com o tempo. Diferentes estudos estimaram a intensidade de carbono do combustível de aviação convencional, à base de petróleo, pode variar de 85 a 95 gramas de dióxido de carbono equivalente por megajoule ( $\text{g CO}_2\text{e/MJ}$ ) de combustível, com cerca de 73 gramas de  $\text{CO}_2\text{e/MJ}$  atribuíveis à combustão do combustível e o restante à extração do combustível, ao processamento nas refinarias e ao transporte. A política de Compensação e Redução de Carbono para a Aviação Internacional (CORSIA) da Organização da Aviação Civil Internacional (ICAO, do inglês International Civil Aviation Organization) e a Norma de Combustíveis Renováveis dos EUA (RFS) usam uma base de 89  $\text{g CO}_2\text{e/MJ}$  (International Civil Aviation Organization, 2019).

O modelo de Emissões reguladas por gases de efeito de estufa e uso de energia nos transportes (GREET, do inglês *Greenhouse Gas Regulated Emissions, and Energy use in Transportation*) pretende estimar as emissões do ciclo de vida de combustíveis e é aplicado no meio acadêmico e pelo Conselho de Recursos Aéreos da Califórnia para estimar valores para o combustível com baixo teor de carbono (LCFS, do inglês *low carbon fuel standard*) e estima um valor de 86  $\text{g CO}_2\text{e/MJ}$  para o combustível de jato convencional com baixo teor de enxofre (Argonne National Laboratory, 2019). Portanto 89  $\text{g CO}_2\text{e/MJ}$  utilizado pelo ICAO e 86  $\text{g CO}_2\text{e/MJ}$  calculado pelo modelo GREET, têm uma boa representatividade dos valores de emissões de combustíveis de aviação.

Geralmente dentro da contabilidade do ciclo de vida, as emissões de combustão dos biocombustíveis são tratadas como zero porque as emissões biogênicas da combustão compensam o carbono da atmosfera que foi sequestrado recentemente e armazenado na matéria-prima durante seu crescimento. Isto contrasta com o petróleo, cuja combustão emite carbono que foi sequestrado na terra no passado distante e agora compreende uma adição líquida à atmosfera (ICAO - International Civil Aviation Organization, 2019).

A gama de emissões para as rotas HEFA estimada pela ICAO para a contabilização das emissões de combustíveis dentro do CORSIA fornece uma gama representativa de possíveis fatores de emissão para este processo, como mostrado na Figura 9. Para qualquer matéria-

prima específica, o valor exato para uma determinada instalação pode variar de acordo com a fonte de hidrogênio e a intensidade das emissões da rede elétrica regional na biorefinaria em questão. Em particular, o uso de hidrogênio verde poderia reduzir as emissões diretas de GEE da conversão de combustível em 20%, de acordo com o modelo GREET (Argonne National Laboratory, 2019). Entretanto, o uso de hidrogênio verde permanece incomum por causa do custo ( International Civil Aviation Organization, 2019).

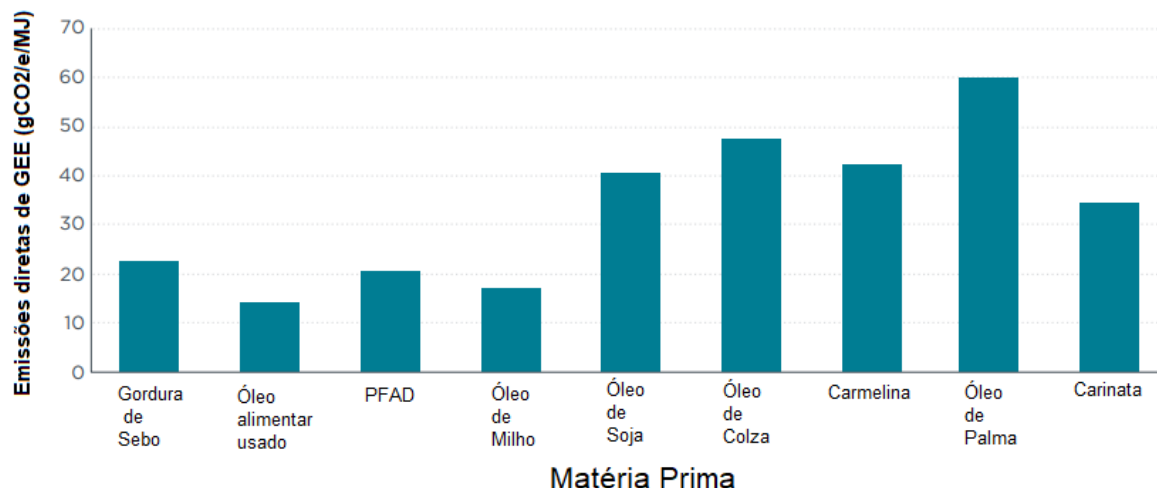


Figura 9: Resumo da análise do ciclo de vida das emissões diretas por matéria-prima para rota HEFA. Traduzido (International Civil Aviation Organization, 2019).

Nesse trabalho temos o uso de óleo alimentar usado como matéria-prima, apresentando a menor emissão de gases de efeito de estufa dentre as matérias-primas apresentadas, com aproximadamente 14 gCO<sub>2</sub>eq/MJ, além disso temos como emissões de 86-89 gCO<sub>2</sub>eq/MJ de combustíveis de aviação de origem fóssil, já apresentado anteriormente representando uma possível redução de até 84% nas emissões do biocombustível proveniente de óleo alimentar usado comparado ao combustível fóssil.

### 3. SIMULAÇÃO DO PROCESSO UTILIZANDO A TECNOLOGIA HEFA

#### 3.1. INTRODUÇÃO

A Simulação do processo de produção de biocombustível usando a tecnologia HEFA foi feita utilizando *software* comercial UNISIM, e o fluxograma final do processo obtido pela simulação encontra-se representado na Figura 10, onde foram divididos em 4 principais secções, a primeira sessão de hidrogenação, a remoção de gases e água, a sessão de isomerização e hidrocraqueamento e por fim a sessão de destilação para separação dos produtos.

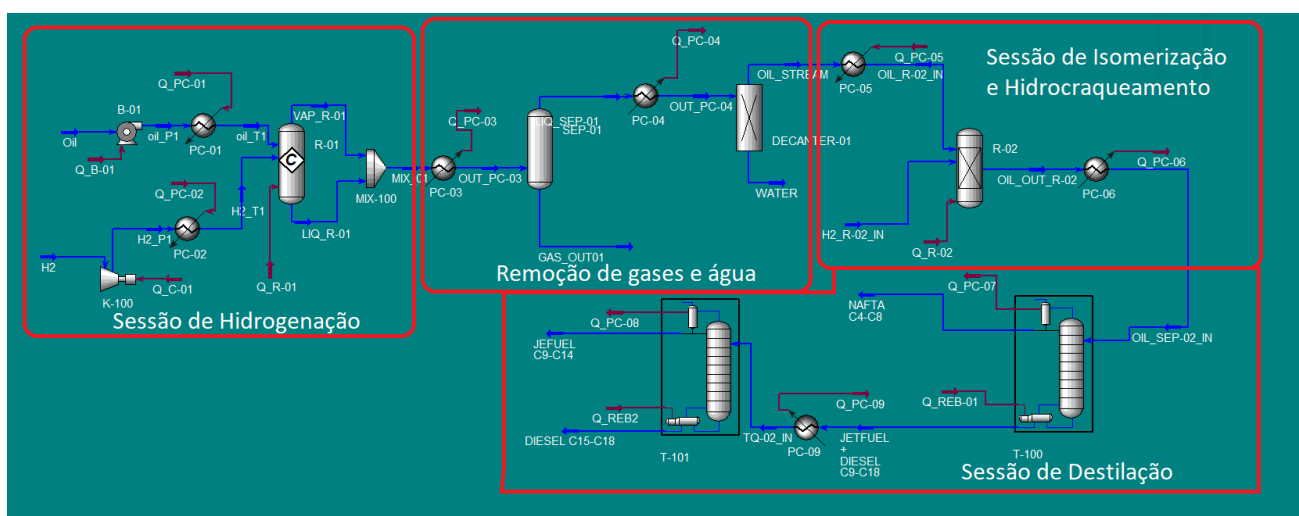


Figura 10: Fluxograma do processo completo de produção de Bio-jet-fuel.

Nas próximas secções serão apresentadas as condições e considerações usadas na simulação nas várias operações unitárias bem como o modelo termodinâmico utilizado.

Ao longo das operações serão apresentados quadros que caracterizam cada corrente relativamente a nomenclatura, condições de temperatura e pressão e seus respectivos caudais mássicos. As restantes propriedades (fase, caudal molar, caudal volumétrico e energia) e composições de cada corrente serão apresentadas no Apêndice, Anexo I e Anexo II.

#### 3.1.1. MODELO TERMODINÂMICO E CONSIDERAÇÕES

A escolha apropriada de um bom modelo termodinâmico é fundamental para um resultado de simulação mais próximo da realidade. O *software* UNISIM apresenta uma extensa base de dados que foram obtidos a partir de diferentes métodos e modelos de cálculo para determinação das propriedades termodinâmicas e de transferência.

Em outros estudos de simulação de produção hidrocarbonetos e gases leves em sistemas de alta pressão, foi utilizado o modelo de equação de estado de Peng-Robinson juntamente com o modelo de coeficiente de atividade modelo não aleatório de dois líquidos (NRTL, do inglês

*Non-Random Two-Liquid*) como modelo termodinâmico em simulações de produção de biocombustíveis a partir de ácidos gordos livres (Barbera *et al.*, 2020; Chu *et al.*, 2017).

### 3.1.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima proposta é de um óleo alimentar usado, pois trata-se de um resíduo com uma fonte rica de ácidos gordos e que por isso será um processo mais sustentável e também devido à sua produção mundial ser de aproximadamente 29 milhões de toneladas, e que por isso temos um mercado muito abrangente (Nanou & Roukas, 2016).

O óleo alimentar usado não pode ser utilizado em aplicações alimentares e já está a ser utilizado fortemente para a produção de biodiesel, em países como nos Estados Unidos, (Kulkarni & Dalai, 2006).

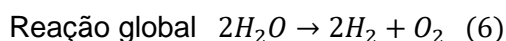
Dependendo da origem do óleo, o perfil de ácidos gordos após o processo de hidrogenação do óleo usado pode ser diferente. Haigh e seus colaboradores, a partir de uma cromatografia líquida de ultra performance, obtiveram um perfil de ácidos gordos, que serão utilizados como base da simulação conforme apresentados na Tabela 2 (Haigh *et al.*, 2014). Esse óleo alimentar usado deve passar por um pré-tratamento de filtragem para eliminar partículas indesejadas.

Tabela 2 – Perfil dos ácidos gordos provenientes do óleo alimentar usado – (Haigh *et al.*, 2014)

Nomenclatura	Nome	Percentagem (m/m)	Fórmula
C18:3	Ácido Alfa-Linoleico	3,6%	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
C18:2	Ácido Linoleico	43,0%	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
C18:1	Ácido Oleico	36,0%	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
C18:0	Ácido Esteárico	3,8%	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
C16:0	Ácido Palmítico	13,0%	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>

A empresa Neste Oil (Empresa que desenvolveu a patente de produção de biocombustível de aviação a partir da rota de produção HEFA), possui fábricas com capacidades de 170kt/ano de óleo alimentar usado (NESTE OIL, 2022). Neste trabalho foi utilizada como base de cálculo 1000kg/h de óleo alimentar usado.

O hidrogénio utilizado no processo será obtido a partir da electrólise da água, que é um processo electroquímico baseado na utilização de corrente eléctrica directa para a divisão da água em hidrogénio e oxigénio. Para a electrólise é necessário dois eléctrodos, ânodo e cátodo, onde ocorrem reações de oxidação e redução respetivamente imersos num líquido condutor, que vai permitir a passagem de uma corrente eléctrica ambos os eléctrodos. Desta forma, a água divide-se em hidrogénio, libertado pelo cátodo, e oxigénio do ânodo. A equação química geral para a reacção de electrólise é apresentada pela Equação 6 (Keçebaş *et al.*, 2019).



A corrente eléctrica necessária para o processo pode ser produzida a partir de fontes de energia renováveis, tais como vento, biomassa ou sol. O H<sub>2</sub> produzido com esta tecnologia têm um elevado nível de pureza, dado que o fluxo do produto é seco, e as impurezas foram removidas (Keçebaş *et al.*, 2019).

De forma a considerar o processo mais sustentável a energia eléctrica necessária para a eletrólise para a produção de hidrogénio seria obtida exclusivamente por energias renováveis, considerando-se que o processo utiliza hidrogénio verde.

### 3.2. HIDROGENAÇÃO DO ÓLEO ALIMENTAR USADO

Para a modelação das reações de hidrogenação, não foram encontrados dados acerca da cinética de reação e, portanto, foi simulado um reator de conversão que opera a 400°C e 92 bar, assumindo as seletividades de reações obtidas a partir do uso de um reator catalítico com catalisador NiMo- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que estão apresentadas na Tabela 3 (Chu *et al.*, 2017).

Tabela 3 – Seletividade das reações no reator de hidrogenação – (Chu *et al.*, 2017)

	Reação	Seletividade
R.1 (C18.3)	$C_{18}H_{30}O_2 + 3H_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + CO_2$	0,68
R.2 (C18.3)	$C_{18}H_{30}O_2 + 4H_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + CO + H_2O$	0,03
R.3 (C18.3)	$C_{18}H_{30}O_2 + 6H_2 \rightarrow C_{18}H_{38} + 2H_2O$	0,29
R.4 (C18.2)	$C_{18}H_{32}O_2 + 2H_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + CO_2$	0,68
R.5 (C18.2)	$C_{18}H_{32}O_2 + 3H_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + CO + H_2O$	0,03
R.6 (C18.2)	$C_{18}H_{32}O_2 + 5H_2 \rightarrow C_{18}H_{38} + 2H_2O$	0,29
R.7 (C18.1)	$C_{18}H_{34}O_2 + 1H_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + CO_2$	0,68
R.8 (C18.1)	$C_{18}H_{34}O_2 + 2H_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + CO + H_2O$	0,03
R.9 (C18.1)	$C_{18}H_{34}O_2 + 4H_2 \rightarrow C_{18}H_{38} + 2H_2O$	0,29
R.10 (C18.0)	$C_{18}H_{36}O_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + CO_2$	0,68
R.11 (C18.0)	$C_{18}H_{36}O_2 + H_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + CO + H_2O$	0,03
R.12 (C18.0)	$C_{18}H_{36}O_2 + 3H_2 \rightarrow C_{18}H_{38} + 2H_2O$	0,29
R.13 (C16.0)	$C_{16}H_{32}O_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + CO_2$	0,68
R.14 (C16.0)	$C_{16}H_{32}O_2 + H_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + CO + H_2O$	0,03
R.15 (C16.0)	$C_{16}H_{32}O_2 + 3H_2 \rightarrow C_{16}H_{34} + 2H_2O$	0,29

No processo de hidrogenação, o óleo alimentar usado (1000kg/h) em condições ambientes é primeiro pressurizado até 92 bar pela bomba B-01 e depois aquecido até 400°C pelo permutador de calor PC-01 e o hidrogénio (26kg/h) também em condições ambientes é pressurizado até 92 bar pelo compressor K-100 e depois arrefecido até 400°C pelo permutador PC-02, para se atingir as condições de reação definidas (Chu *et al.*, 2017). As correntes de produto líquida e gasosa do Reator R-01 são misturadas e seguem para a sessão de separação de gases e de água.

A Figura 11 e Tabela 4 representam o fluxograma e as condições de processo das correntes da seção de hidrogenação, respetivamente.

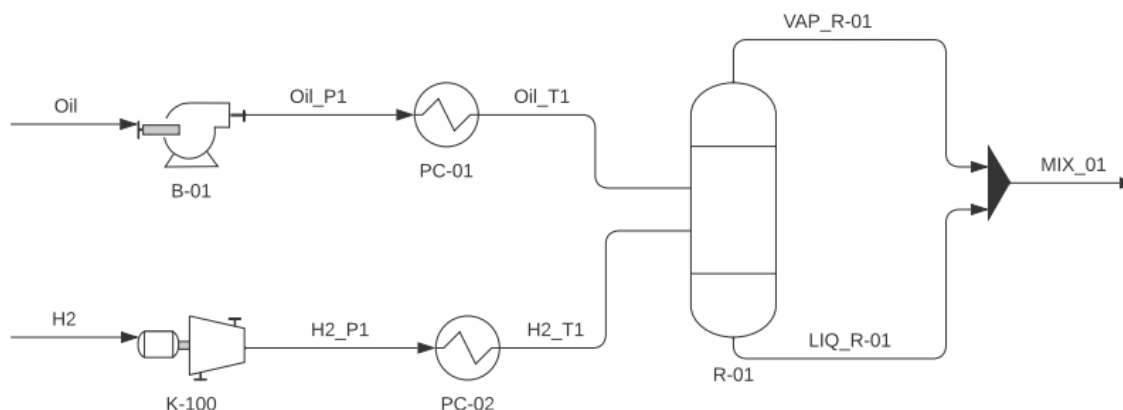


Figura 11: Fluxograma da seção de hidrogenação do processo de produção do Bio-jet fuel.

Tabela 4 – Condições de processo do reator de hidrogenação.

Corrente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Caudal mássico (kg/s)
Oil	25,0	1,01	1000,0
Oil_P1	32,6	92,00	1000,0
Oil_T1	400,0	92,00	1000,0
H2	25,0	1,01	26,0
H2_P1	1046,0	92,00	26,0
H2_T1	400,0	92,00	26,0
VAP_R-01	400,0	92,00	612,7
LIQ_R-01	400,0	92,00	413,3
MIX_01	400,0	92,00	1026,0

### 3.2. SEPARAÇÃO DE GASES E ÁGUA

A corrente MIX\_01 sai do reator a 400°C e passa por um permutador de calor (PC-03) e é arrefecido até 70°C para condensar o restante da água e hidrocarbonetos que estavam na fase gasosa, essa corrente (OUT\_PC-03) passa por uma coluna separadora de gases e líquidos, onde é separado o hidrogénio que não foi utilizado, o dióxido de carbono e monóxido de carbono que são produtos gasosos das reações e um pouco de vapor de água (GAS\_OUT1) dos restantes hidrocarbonetos e água (LIQ\_SEP-01).

A corrente LIQ\_SEP-01 a 70°C passa por um outro permutador de calor (PC-04) e é arrefecida até 40°C, entra em um decantador para separar a fase orgânica da fase aquosa, a fase aquosa é rica em água e restantes dos gases (H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>) solubilizados nessa água (WATER) e a fase orgânica é rica nos hidrocarbonetos n-C<sub>15</sub>, n-C<sub>16</sub>, n-C<sub>17</sub> e n-C<sub>18</sub> (OIL\_STREAM).

A Figura 12 e Tabela 5 representam o fluxograma e as condições de processo das correntes da seção de separação de gases e água, respetivamente.

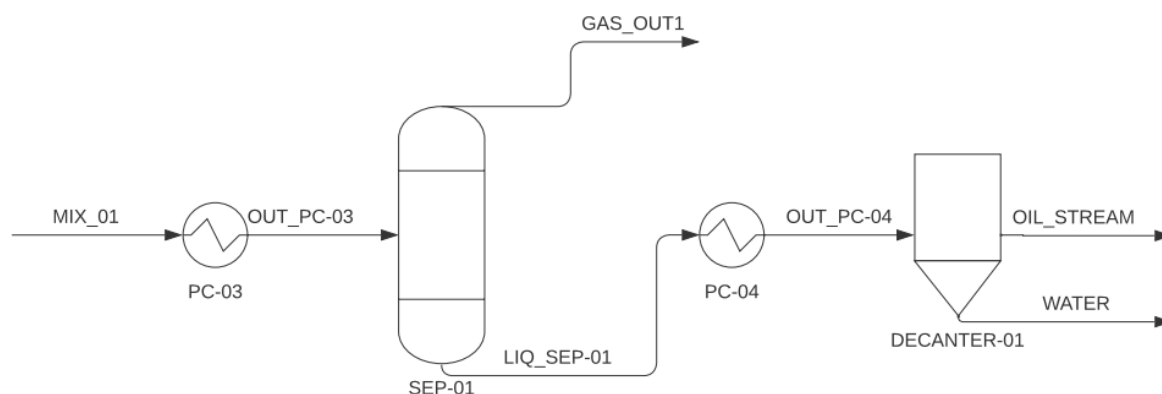


Figura 12: Fluxograma da seção de separação de gases e água na produção do Bio-jet fuel.

Tabela 5 – Condições de processo da separação de gases e água.

Corrente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Caudal mássico (kg/s)
MIX_01	400,0	92,00	1026,0
OUT_PC-03	70,0	92,00	1026,0
GAS_OUT1	70,0	92,00	88,8
LIQ_SEP-01	70,0	92,00	937,2
OUT_PC-04	40,0	92,00	937,2
OIL_STREAM	50,0	92,00	865,8
WATER	37,0	92,00	71,4

### 3.3. ISOMERIZAÇÃO E HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO

A isomerização e hidrocraqueamento catalítico é necessário para se obter hidrocarbonetos com melhores propriedades físicas e dentro da gama de número de carbonos ( $C_9$ - $C_{14}$ ) que representam as frações de jet fuel.

Assim como para as reações de hidrogenação, não existem em literatura informações relativas as cinéticas de reação para reações de isomerização e hidrocraqueamento, foi feita a simulação utilizando um reator de rendimento. Um estudo apresentou as composições de produto de um reator catalítico de isomerização e hidrocraqueamento com catalisadores de Platina/Paládio e Sílica/Alumínio, utilizando como matéria-prima óleo de soja e hidrogénio, diferente da utilizada por esse estudo (óleo alimentar usado e hidrogénio) (Abhari *et al.*, 2010). O processo foi simulado a uma temperatura de 350°C e pressão de 92 Bar e a Tabela 6 apresenta as composições mássicas da saída do reator.

Tabela 6 – Composição mássica do produto do reator de isomerização e hidrocraqueamento – (Abhari *et al.*, 2010).

Componente	Composição%
C7 ≤	0,1
C8	1,7
C9	8,9
C10	14,3
C11	16,6
C12	16,6
C13	13,8
C14	12,9
C15	7,3
C16	5,4
C17	2,1
C18	0,3

No processo de isomerização e hidrocraqueamento, a corrente rica em hidrocarbonetos (OIL\_STREAM) a 40°C é aquecida pelo permutador de calor (PC-05) até 350°C (Abhari *et al.*, 2010). O hidrogénio (13,18 kg/h) já a 350°C e 92 bar é alimentado no reator R-02, e temos a saída do reator com as composições definidas (Abhari *et al.*, 2010).

A Figura 13 e Tabela 7 representam o fluxograma e as condições de processo das correntes da seção de hidrocraqueamento, respetivamente.

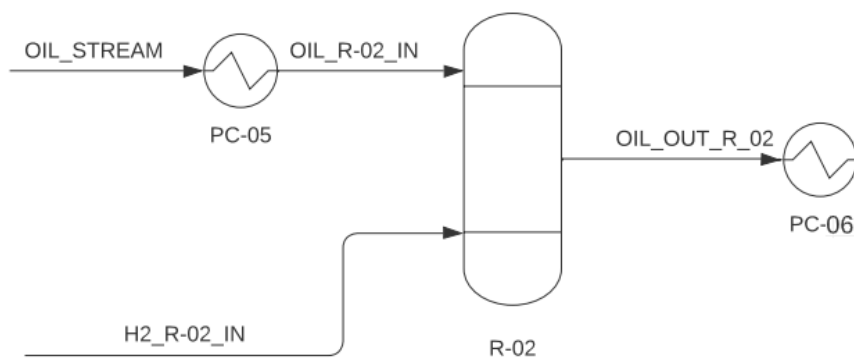


Figura 13: Fluxograma da seção de hidrocraqueamento do processo de produção do Bio-jet-fuel.

Tabela 7 – Condições de processo do reator de hidrocraqueamento.

Corrente	Temperatura (°C)	Pressão (Bar)	Caudal mássico (kg/s)
OIL_STREAM	50,0	92,00	865,8
OIL_R-02_IN	350,0	92,00	865,8
H2_R-01_IN	350,0	92,00	13,2
OIL_OUT_R-02	350,0	92,00	879,0

### 3.4. SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS

O produto do hidrocraqueamento deve ser separado entre as frações de Nafta (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>), Jet fuel (C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>) e Diesel (C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>), e para isso foi utilizada uma primeira coluna de destilação para separar a fração mais volátil (Nafta) das restantes, e uma segunda destilação para separar o Jet fuel do Diesel, e ambas os tipos de colunas de destilação utilizados na simulação foram do tipo *rigorous distillation*. A coluna T-100 proposta é uma coluna com 23 pratos, com alimentação no 8º prato e para convergência foram definidos uma razão de refluxo de 10,0 e um caudal de corrente de topo de 18,0 kg/h (Nafta) e a coluna T-101 é uma coluna com 10 pratos com a alimentação no 5º prato e para convergência foram definidos uma razão de refluxo de 5,0 e um caudal de corrente de topo de 720,0 kg/h (*Jet fuel*).

A corrente de saída do reator R-02 (OIL\_OUT\_R\_02) a 350°C e 92 bar passa por um permutador (PC-06) e é arrefecido até 40°C e passa por uma válvula redutora de pressão até 2 bar, que serão as condições de operação de ambas colunas de destilação

A Figura 14 e Tabela 8 representam o fluxograma e as condições de processo das correntes da seção de destilação, respetivamente.

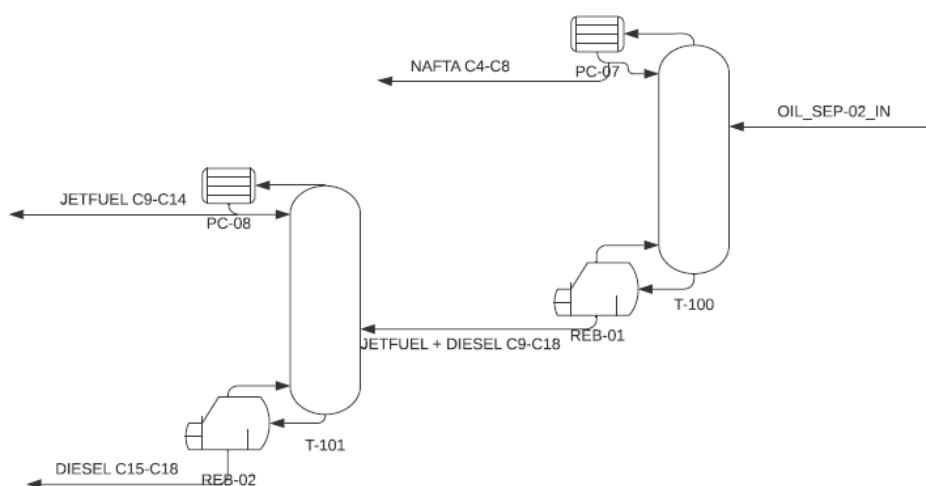


Figura 14: Fluxograma da seção de destilação do processo de produção do Bio-jet fuel.

Tabela 8 – Condições de processo da seção de destilação.

<b>Corrente</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (Bar)</b>	<b>Caudal mássico (kg/s)</b>
OIL_SEP-02_IN	40,0	2,00	879,0
NAFTA C4-C8	108,6	1,01	18,0
JETFUEL + DIESEL C9-C14	197,0	1,01	861,0
JETFUEL C9-C14	191,6	1,01	720,0
DIESEL C15-C18	276,0	1,01	141,0

Além do jet fuel produzido, a nafta e o diesel produzido podem ser vendidos como produto final.

### 3.5. RECUPERAÇÃO DE HIDROGÉNIO

Temos uma alimentação de hidrogénio no processo de 39,18 kg/h (considerando as duas correntes de entradas de hidrogénio) e uma saída de 9,13 kg/h de hidrogénio (23,3% da quantidade alimentada). Visto que para se recuperar essa quantidade de hidrogénio, seria necessário passar pelas etapas de reforma de vapor, uma reação reversível e adsorção, o gasto energético envolvido em todo esse processo torna a recuperação desse hidrogénio inviável, além de que a origem do hidrogénio pode ser proveniente de fonte renovável, reduzindo assim o impacto ambiental do seu uso.

### 3.6. RESULTADO DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO

O fluxograma final do processo obtido pela simulação no software UNISSIM encontra-se representado na Figura 10. A partir de uma base de cálculo de 1000 kg/h de alimentação de óleo alimentar usado, foi obtida uma produção de 720 kg/h de bio-jet-fuel, com um consumo energético de 1006,30 kW de utilidades quentes e 1112,29 kW de utilidades frias além disso como produto secundário, foi obtido 18 kg/h de nafta e 141 kg/h de diesel.

## 4. OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO

### 4.1. INTRODUÇÃO

Nessa sessão serão apresentadas as correntes utilizadas, condições de temperatura de entrada e saída das correntes (na Tabela 9 são apresentados os permutadores respectivos que estão presentes nas correntes) e o cálculo do m.cp que é representado pela divisão do valor do Q pelo diferencial das temperaturas.

Tabela 9 – Condições das correntes de integração energética.

	<b>1 (PC-01)</b>	<b>2 (PC-02)</b>	<b>3 (PC-03)</b>	<b>4 (PC-04)</b>	<b>5 (PC-05)</b>	<b>6 (PC-06)</b>
<b>Q (kW)</b>	261,5	70,6	303,7	17,7	202,4	220,2
<b>T<sub>in</sub> (K)</b>	305,2	1319	673	343	323	623
<b>T<sub>out</sub> (K)</b>	673	673	343	313	623	313
<b>m.cp (kW/K)</b>	0,711	0,109	0,920	0,590	0,675	0,710
	<b>7 (PC-07)</b>	<b>8 (PC-08)</b>	<b>9 (PC-09)</b>	<b>10 (REB-01)</b>	<b>11 (REB-02)</b>	
<b>Q (kW)</b>	19,1	385,7	95,3	115,3	487,1	
<b>T<sub>in</sub> (K)</b>	403	488,5	470	454,2	545,1	
<b>T<sub>out</sub> (K)</b>	381,6	471	313	523	563	
<b>m.cp (kW/K)</b>	0,890	22,04	0,607	1,676	27,21	

Além disso serão calculados os custos relativos a utilidades quentes, nesse caso vapor à 509°C (27,0 \$/kW.ano), utilidades frias, água de arrefecimento (2,1 \$/kW.ano) e custo relacionados aos equipamentos (Custo em \$/ano) em função da área de troca térmica (m<sup>2</sup>) que são definidos pela Equação 7 (Khorasany & Fesanghary, 2009)

$$C_{equipamento} = 26,60 + 4147,5A^{0,6} \quad (7)$$

### 4.2. PROCESSO SEM INTEGRAÇÃO

Foi determinado o consumo (em kW) de utilidades quentes (vapor) e utilidades frias (água de arrefecimento, do sistema sem integração energética, e foi obtido um consumo de 1066,30 kW de utilidades quentes e 1112,29 kW de utilidades frias e um total de 11 permutadores de calor, que serão apresentados na Figura 15.

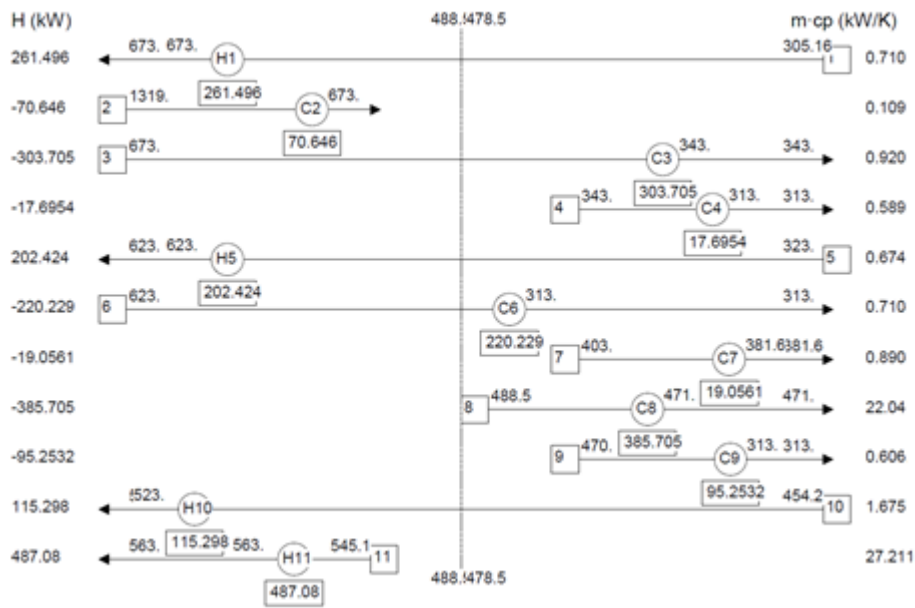


Figura 15: Rede de permutadores de calor sem otimização.

Os custos operacionais relativos ao consumo de utilidades quentes e frias são de 31125,85 \$/ano enquanto os custos relativos a aquisição dos equipamentos e manutenção são de 39037,19 \$/ano, totalizando a um custo de 70176,04 \$/ano.

#### 4.3. REDE DE ENERGIA MÍNIMA (MER)

A integração energética foi feita utilizando o método pinch no *software* Hint e para isso foi gerada as curvas compósitas que serão apresentadas na Figura 16, onde a linha azul representa as correntes frias e a linha vermelha representa as correntes quentes, e baseada nessas curvas, que a rede otimizada de permutadores (rede de energia mínima) é projetada.

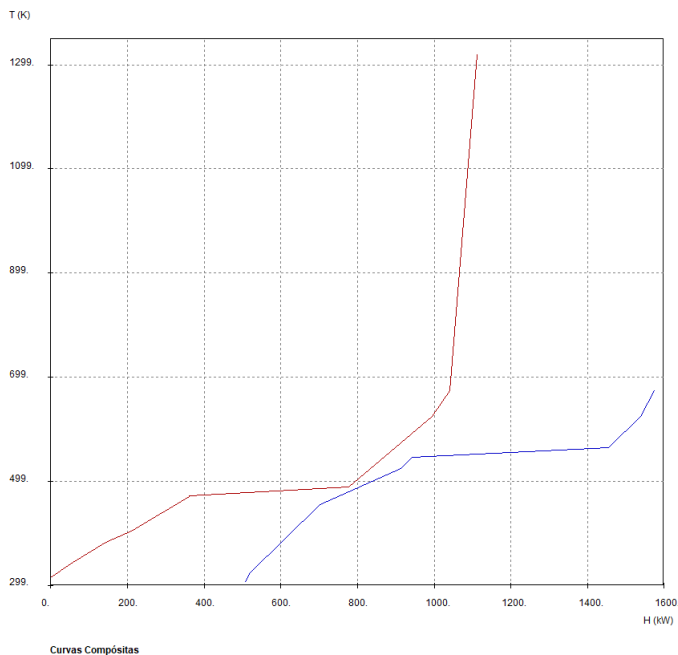


Figura 16: Curvas compostas da rede de permutadores de calor.

Para os cálculos deve ser considerado um  $\Delta T$  mínimo, que foi considerado  $10^{\circ}\text{C}$  e por fim a rede de energia mínima apresentou um consumo de 461,43 kW de utilidades quentes e 507,42 kW de utilidades frias e um total de 16 permutadores de calor (sendo 7 deles a fazer integração energética entre as correntes), que serão apresentados na Figura 17, gerando uma redução do consumo em 56,7% para as utilidades quentes e 54,4% para as utilidades frias.

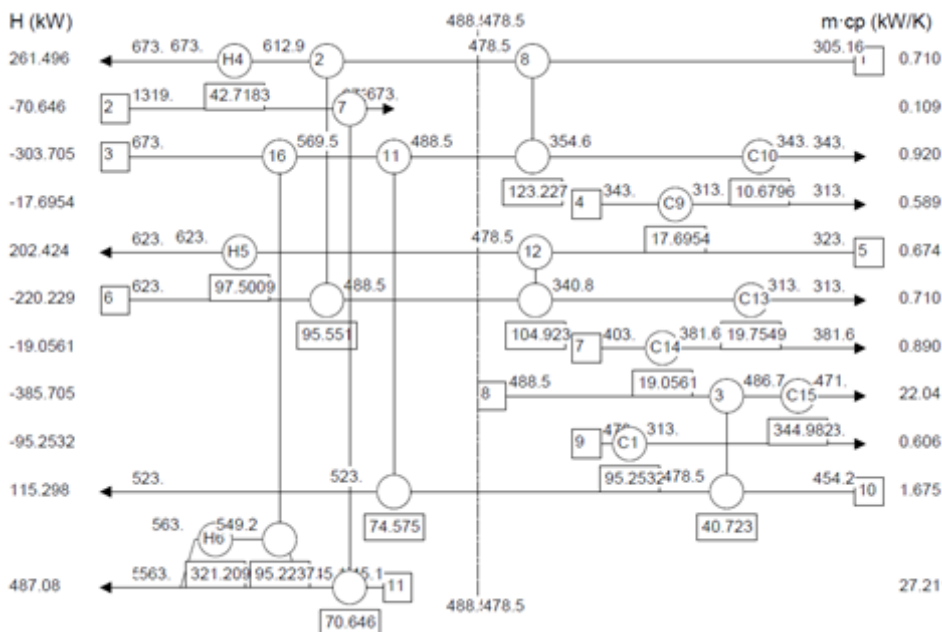


Figura 17: Rede de energia mínima.

Os custos operacionais relativos ao consumo de utilidades quentes e frias são de 13524,15 \$/ano enquanto os custos relativos a aquisição dos equipamentos e manutenção são de 89023,33 \$/ano, totalizando a um custo de 102547,47 \$/ano.

#### 4.4. REDE DE ENERGIA ÓTIMA

Para o cálculo da rede de energia ótima, foi calculado o número de permutadores ótimos pela aplicação da equação de Euler para a rede ótima, representada Equação 8, obtendo como resultado 12 permutadores (Linnhoff & Hindmarsh, 1982).

$$N_{\text{ótimo}} = N_{\text{correntes}} + N_{\text{utilidades}} - 1 \quad (8)$$

A partir da rede de energia mínima (16 permutares), foram eliminados 4 permutadores através de identificação de *loops* e caminhos de relaxação foram se eliminando os permutadores até se atingir o número de permutadores ótimo já definido anteriormente, como exemplo na Figura 18, foi identificado o primeiro *loop* e eliminado o permutador de calor 2

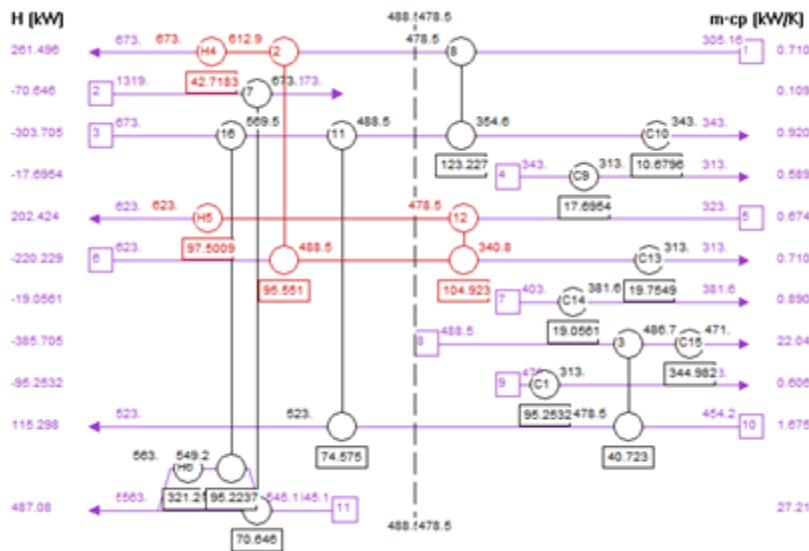


Figura 18: Exemplo de caminho de relaxação a fim de eliminar um permutador.

No fim, a rede de energia ótima apresentou um consumo de 943,1 kW de utilidades quentes e 989,1 kW de utilidades frias e um total de 12 permutadores de calor (sendo apenas 1 deles a fazer integração energética entre as correntes), que serão apresentados na Figura 19, gerando uma redução do consumo em 11,6% para as utilidades quentes e 11,1% para as utilidades frias.

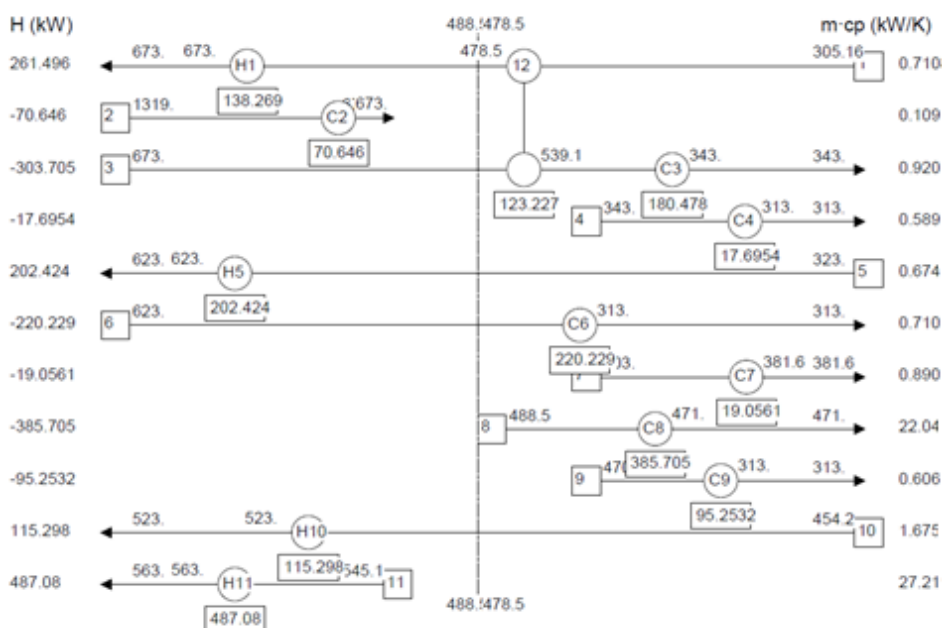


Figura 19: Rede de energia ótima.

Os custos operacionais relativos ao consumo de utilidades quentes e frias são de 27539,95 \$/ano enquanto os custos relativos a aquisição dos equipamentos e manutenção são de 40658,89 \$/ano, totalizando a um custo de 68198,84 \$/ano.

#### 4.5. COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPOSTAS

Nessa sessão serão apresentados o resumo dos principais resultados obtidos de cada caso e são apresentados na Tabela 10 (consumo de utilidades quentes, consumo de utilidades frias, número de permutadores, custos operatórios, custos de equipamento e custo total).

Tabela 10 – Comparação dos resultados dos casos de otimização.

Caso	Utilidades Quentes (kW)	Utilidades Frias (kW)	Nº de Permutadores	Custos Operatórios (\$/ano)	Custos de Equipamento (\$/ano)	Custos Totais (\$/ano)
Sem integração	1066,3	1112,3	11	31125,85	39037,19	70163,04
Rede MER	461,4	507,4	16	13524,15	89023,33	102547,47
Rede Ótima	943,1	989,1	12	27539,95	40658,89	68198,84

Em termos de economia de utilidades (energética) a rede de energia mínima representa a mais vantajosa, porem desprende de um investimento muito maior para aquisição dos permutadores de calor e manutenção, em contrapartida a rede de energia ótima representa ser a mais vantajosa em termos de custo total (custo energético + custo de aquisição/operação dos permutadores), e isso é demonstrado pela Figura 20 (Linnhoff & Hindmarsh, 1982).

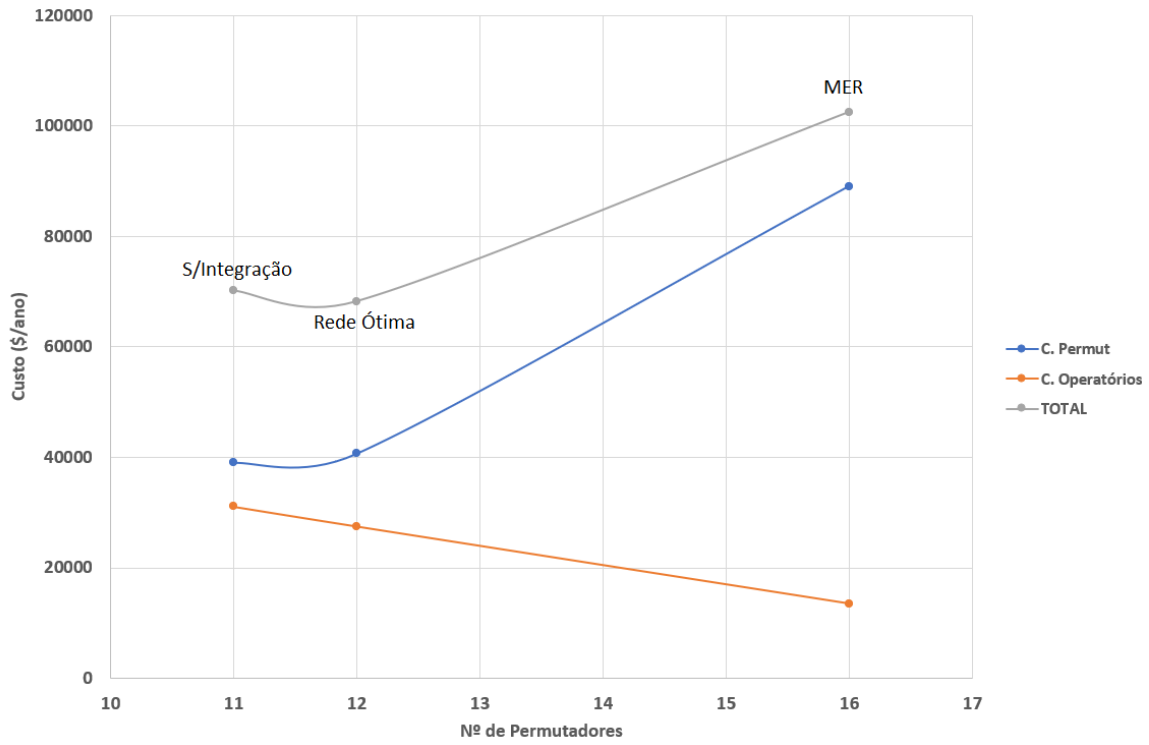


Figura 20: Comparação dos custos das redes de permutadores.

## 5. CONCLUSÃO

Depois de uma breve definição dos tipos de combustíveis sustentáveis de aviação, foi feita a simulação do processo de produção de bio-jet-fuel pela rota HEFA a partir de óleo alimentar usado, gerou uma produção de 720 kg/h de jet fuel para uma alimentação de 1000kg/h de óleo alimentar usado. Com a integração energética a redução no consumo de utilidades quentes de 56,7% e uma redução no consumo de utilidades frias de 54,4%, que representa uma redução energética significativa, para uma rede ótima de permutadores, foi obtido uma economia energética de 11,6% para utilidades quentes, 11,1% para utilidades frias, e foi comprovado que a rede de energia ótima representa o melhor cenário económico para operação da unidade produtiva.

Como sugestão para próximos trabalhos é a utilização dos módulos específicos do UNISIM para simulações de hidrocarbonetos de petróleo visto que havia a limitação da versão académica do software e além disso uma análise de sensibilidade para diferentes condições de processo, mas para isso é necessário serem desenvolvidos mais estudos relativo a parâmetros cinéticos com influência da temperatura e até outros estudo de condições distintas de operação, para se poder validar os resultados simulados. Apesar dessas limitações, o software mostrou se adaptar a simulação dentro das condições especificadas.

Além disso pela tendência de aumento da necessidade do uso de biocombustíveis para mitigar os efeitos das emissões de gases de efeito de estufa, se faz necessário mais estudos que demonstrem essa necessidade e viabilidade de aplicação.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- Abhari, R., Tomlinson, L., Havlid, P., & Jannasch, N. (2010). *Hydrocracking Process for Biological Feedstocks and hydrocarbons Produced Therefrom*.
- Advisory Council for Aeronautics Research in Europe. (2020). *Aeronautics and Air Transport A Background Document from ACARE (The Advisory Council for Aeronautics Research in Europe)*. <http://ec.europa.eu/research/research-eu>
- Air Transport Action Group. (2017). *Beginner's Guide to Sustainable Aviation Fuel: Page 1 Beginner's Guide to Sustainable Aviation Fuel*. [www.enviro.aero](http://www.enviro.aero).
- Air Transport Action Group. (2020). *ATAG - 2020 Report*.
- Argonne National Laboratory. (2019). *Greenhouse Gases, Regulated Emissions, and Energy Use in Transportation (GREET) Model*; <https://greet.es.anl.gov/>.
- Asakuma, Y., Maeda, K., Kuramochi, H., & Fukui, K. (2009). Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. *Fuel*, 88(5), 786–791. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.045>
- Barbera, E., Naurzaliyev, R., Asiedu, A., Bertuccio, A., Resurreccion, E. P., & Kumar, S. (2020). Techno-economic analysis and life-cycle assessment of jet fuels production from waste cooking oil via in situ catalytic transfer hydrogenation. *Renewable Energy*, 160, 428–449. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.077>
- Bi, P., Wang, J., Zhang, Y., Jiang, P., Wu, X., Liu, J., Xue, H., Wang, T., & Li, Q. (2015). From lignin to cycloparaffins and aromatics: Directional synthesis of jet and diesel fuel range biofuels using biomass. *Bioresource Technology*, 183, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.023>
- Biegler, L. T., Grossmann, I. E., & Westerberg, A. W. (1999). *Systematic Methods of Chemical Process Design*.
- Buijs, N. A., Siewers, V., & Nielsen, J. (2013). Advanced biofuel production by the yeast *saccharomyces cerevisiae*. In *Current Opinion in Chemical Biology* (Vol. 17, Issue 3, pp. 480–488). <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2013.03.036>
- Bwapwa, J. K., Anandraj, A., & Trois, C. (2018). Conceptual process design and - simulation of microalgae oil conversion to aviation fuel. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 12(6), 935–948. <https://doi.org/10.1002/bbb.1890>
- C., P., & M., J. (2018). Crude Distillation Process Simulation Using Unisim Design Simulator. *Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 12(7).

- Chu, P. L., Vanderghem, C., MacLean, H. L., & Saville, B. A. (2017). Process modeling of hydrodeoxygenation to produce renewable jet fuel and other hydrocarbon fuels. *Fuel*, 196, 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.097>
- de Oliveira, V. F., Parente, E. J. S., Cavalcante, C. L., & Luna, F. M. T. (2018). Short-chain esters enriched biofuel obtained from vegetable oil using molecular distillation. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(5), 1071–1078. <https://doi.org/10.1002/cjce.23044>
- Doliente, S. S., Narayan, A., Tapia, J. F. D., Samsatli, N. J., Zhao, Y., & Samsatli, S. (2020). Bio-aviation Fuel: A Comprehensive Review and Analysis of the Supply Chain Components. In *Frontiers in Energy Research* (Vol. 8). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00110>
- EUROSTAT. (2022). <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ten00126/default/line?lang=en>.
- Geleynse, S., Brandt, K., Garcia-Perez, M., Wolcott, M., & Zhang, X. (2018). The Alcohol-to-Jet Conversion Pathway for Drop-In Biofuels: Techno-Economic Evaluation. *ChemSusChem*, 11(21), 3728–3741. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801690>
- GEVO. (2019). *SUSTAINABLE AVIATION FUEL*. [www.gevo.com](http://www.gevo.com)
- Global & European Dynamics. (2021). <https://globaleurope.eu/globalization/carbon-emissions-wheres-the-problem/>.
- Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-De la Cruz, A., Romero-Izquierdo, A. G., Gómez-Castro, F. I., & Hernández, S. (2018). Modeling, simulation and intensification of hydroprocessing of micro-algae oil to produce renewable aviation fuel. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(7), 1589–1598. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1561-z>
- Haigh, K. F., Vladisavljević, G. T., Reynolds, J. C., Nagy, Z., & Saha, B. (2014). Kinetics of the pre-treatment of used cooking oil using Novozyme 435 for biodiesel production. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(4), 713–719. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.01.006>
- International Civil Aviation Organization. (2019). *2019 Environmental Report - Aviation and Environment*. [www.millo.biz](http://www.millo.biz)
- Jafri, Y., Ahlström, J. M., Furusjö, E., Harvey, S., Pettersson, K., Svensson, E., & Wetterlund, E. (2022). Double Yields and Negative Emissions? Resource, Climate and Cost Efficiencies in Biofuels With Carbon Capture, Storage and Utilization. *Frontiers in Energy Research*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.797529>
- Keçebaş, A., Kayfeci, M., & Bayat, M. (2019). Electrochemical hydrogen generation. In *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies* (pp. 299–317). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00009-6>

- Khorasany, R. M., & Fesanghary, M. (2009). A novel approach for synthesis of cost-optimal heat exchanger networks. *Computers and Chemical Engineering*, 33(8), 1363–1370. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2008.12.004>
- Kubičková, I., & Kubička, D. (2010). Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals: A review. *Waste and Biomass Valorization*, 1(3), 293–308. <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9032-8>
- Kulkarni, M. G., & Dalai, A. K. (2006). Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A review. In *Industrial and Engineering Chemistry Research* (Vol. 45, Issue 9, pp. 2901–2913). <https://doi.org/10.1021/ie0510526>
- Linnhoff, B., & Hindmarsh, E. (1982). *THE PINCH DESIGN METHOD FOR NETWORKS*.
- Liu, Y., Sotelo-Boyás, R., Murata, K., Minowa, T., & Sakanishi, K. (2012). Production of Bio-Hydrogenated diesel by hydrotreatment of High-Acid-Value waste cooking oil over ruthenium catalyst supported on Al-Polyoxocation-Pillared montmorillonite. *Catalysts*, 2(1), 171–190. <https://doi.org/10.3390/catal2010171>
- Luning Prak, D. J., Jones, M. H., Trulove, P., McDaniel, A. M., Dickerson, T., & Cowart, J. S. (2015). Physical and chemical analysis of alcohol-to-jet (ATJ) fuel and development of surrogate fuel mixtures. *Energy and Fuels*, 29(6), 3760–3769. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00668>
- M., E., S., A., & I.M., M. (2017). Process Simulation and Optimization of Crude Oil Stabilization Scheme Using Aspen-HYSYS Software. *International Journal of Recent Trends in Engineering and Research*, 3(5), 324–334. <https://doi.org/10.23883/ijrter.2017.3230.miiuw>
- Martín, Á., & Mato, F. A. (2008). Hint: An educational software for heat exchanger network design with the pinch method. *Education for Chemical Engineers*, 3(1), e6. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2007.08.001>
- Moser, L., Penke, C., & Batteiger, V. (2021). An in-depth process model for FUEL production via hydrothermal liquefaction and catalytic hydrotreating. *Processes*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/pr9071172>
- Nanou, K., & Roukas, T. (2016). Waste cooking oil: A new substrate for carotene production by *Blakeslea trispora* in submerged fermentation. *Bioresource Technology*, 203, 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.053>
- NESTE OIL. (2022). <https://www.neste.com/>.
- Rahimpour, M. R., Ghaemi, M., Jokar, S. M., Dehghani, O., Jafari, M., Amiri, S., & Raeissi, S. (2013). The enhancement of hydrogen recovery in PSA unit of domestic petrochemical plant. *Chemical Engineering Journal*, 226, 444–459. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.029>
- Rhodes, C. L. (1996). *The Process Simulation Revolution: Thermophysical Property Needs and Concerns*.

- Robota, H. J., Alger, J. C., & Shafer, L. (2013). Converting algal triglycerides to diesel and HEFA jet fuel fractions. *Energy and Fuels*, 27(2), 985–996. <https://doi.org/10.1021/ef301977b>
- Rumizen, M. A. (2021). Qualification of Alternative Jet Fuels. *Frontiers in Energy Research*, 9. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.760713>
- Schulz, H. (1999). *Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis*.
- Serrano-Ruiz, J. C., Ramos-Fernández, E. v., & Sepúlveda-Escribano, A. (2012). From biodiesel and bioethanol to liquid hydrocarbon fuels: New hydrotreating and advanced microbial technologies. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 5, Issue 2, pp. 5638–5652). <https://doi.org/10.1039/c1ee02418c>
- Shonnard, D. R., Williams, L., & Kalnes, T. N. (2010). Camelina-derived jet fuel and diesel: Sustainable advanced biofuels. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 29(3), 382–392. <https://doi.org/10.1002/ep.10461>
- Sokolowski, J. A., & Banks, C. M. (2009). *MODELING AND SIMULATION FUNDAMENTALS Theoretical Underpinnings and Practical Domains*.
- Sotelo-Boyas, R., Trejo-Zarraga, F., & Jesus Hernandez-Loyo, F. de. (2012). Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. In *Hydrogenation*. InTech. <https://doi.org/10.5772/48710>
- Treese, S. A., Pujadó, P. R., & Jones, D. S. J. (2015). *Handbook of Petroleum Processing 2nd edition*.
- UniSim training guide. (2019). *Modelling using Unisim Design Training Student Guide, Honeywell Automation College Training*.
- van der Westhuizen, R., Ajam, M., de Coning, P., Beens, J., de Villiers, A., & Sandra, P. (2011). Comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of synthetic and crude-derived jet fuels. *Journal of Chromatography A*, 1218(28), 4478–4486. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.009>
- 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. (2012). Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, 94, 578–585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.057>
- Wang, Meng., Chen, M., Fang, Y., & Tan, T. (2018). Highly efficient conversion of plant oil to bio-aviation fuel and valuable chemicals by combination of enzymatic transesterification, olefin cross-metathesis, and hydrotreating. *Biotechnology for Biofuels*, 11(1). <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1020-4>
- Wang, W. C., & Tao, L. (2016). Bio-jet fuel conversion technologies. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 53, pp. 801–822). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>

- Yang, J., Xin, Z., He, Q. (Sophia), Corscadden, K., & Niu, H. (2019). An overview on performance characteristics of bio-jet fuels. In *Fuel* (Vol. 237, pp. 916–936). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.079>
- Yun, H., Wang, M., Feng, W., & Tan, T. (2013). Process simulation and energy optimization of the enzyme-catalyzed biodiesel production. *Energy*, 54, 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.002>

## Anexos

### Anexo I – Condições das correntes

Name	Oil	H2	LIQ_R-01	OUT_PC-03	GAS_OUT01	LIQ_SEP-01	WATER	OIL_STREAM	OUT_PC-04	OIL_R-02_IN	H2_R-02_IN	oil_P1	oil_T1	H2_P1
Vapour Fraction	0,0000	1,0000	0,0000	0,4843	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0028	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000
Temperature [C]	25,00	25,00	400,0	70,00	70,00	70,00	-37,74	50,00	40,00	350,0	350,0	32,16	400,0	1046
Pressure [kPa]	101,3	101,3	9200	9200	9200	9200	9200	9200	9200	9200	9200	9200	9200	9200
Molar Flow [kgmole/h]	3,599	12,90	2,471	13,25	6,417	6,833	3,234	3,599	6,833	3,599	6,539	3,599	3,599	12,90
Mass Flow [kg/h]	1000	26,00	413,2	1026	88,73	937,2	71,44	865,8	937,2	865,8	13,18	1000	1000	26,00
Liquid Volume Flow [m3/h]	1,113	0,3722	0,5357	1,425	0,2283	1,197	8,708e-002	1,110	1,197	1,110	0,1887	1,113	1,113	0,3722
Heat Flow [kJ/h]	-2,628e+006	5,260	-5,125e+005	-3,220e+006	-6,917e+005	-2,528e+006	-9,248e+005	-1,667e+006	-2,592e+006	-9,386e+005	6,209e+004	-2,614e+006	-1,672e+006	3,958e+005
Name	H2_T1	VAP_R-01	MIX_01	OIL_OUT_R-02	OIL_SEP-02_IN	NAFTA C4-C8	JETFUEL + DIE	JEFUEL C9-C1	DIESEL C15-C	TQ-02_IN	** New **			
Vapour Fraction	1,0000	1,0000	0,8135	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000				
Temperature [C]	400,0	400,0	400,0	350,0	40,00	108,6	197,0	191,6	276,0	40,00				
Pressure [kPa]	9200	9200	9200	9200	200,0	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3				
Molar Flow [kgmole/h]	12,90	10,78	13,25	5,254	5,254	0,1594	5,095	4,450	0,6441	5,095				
Mass Flow [kg/h]	26,00	612,7	1026	879,0	879,0	18,00	860,9	720,0	141,0	860,9				
Liquid Volume Flow [m3/h]	0,3722	0,8894	1,425	1,173	1,173	2,559e-002	1,148	0,9653	0,1825	1,148				
Heat Flow [kJ/h]	1,415e+005	-1,614e+006	-2,127e+006	-9,905e+005	-1,783e+006	-3,575e+004	-1,402e+006	-1,191e+006	-1,890e+005	-1,745e+006				

## Anexo II – Composições molares das correntes

Name	Oil	H2	LIQ_R-01	OUT_PC-03	GAS_OUT01	LIQ_SEP-01	WATER	OIL_STREAM	OUT_PC-04	OIL_R-02_IN	H2_R-02_IN	oil_P1
Comp Mole Frac (n-C17)	0,000000	0,000000	0,404963	0,165526	0,000003	0,320953	0,000000	0,609375	0,320953	0,609375	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-C15)	0,000000	0,000000	0,056889	0,027329	0,000001	0,052989	0,000000	0,100608	0,052989	0,100608	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-C16)	0,000000	0,000000	0,025018	0,011163	0,000000	0,021645	0,000000	0,041097	0,021645	0,041097	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-C18)	0,000000	0,000000	0,177729	0,067615	0,000001	0,131104	0,000000	0,248920	0,131104	0,248920	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (LinolenicAcid)	0,036140	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,036140
Comp Mole Frac (LinoleicAcid)	0,428573	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,428573
Comp Mole Frac (OleicAcid)	0,356243	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,356243
Comp Mole Frac (StearicAcid)	0,037337	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,037337
Comp Mole Frac (1C16oicAcid)	0,141706	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,141706
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,000000	1,000000	0,126362	0,369812	0,711972	0,048523	0,102519	0,000000	0,048523	0,000000	1,000000	0,000000
Comp Mole Frac (H2O)	0,000000	0,000000	0,096891	0,165700	0,001639	0,319754	0,675572	0,000000	0,319754	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (CO)	0,000000	0,000000	0,003109	0,008145	0,015060	0,001651	0,003489	0,000000	0,001651	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (CO2)	0,000000	0,000000	0,109038	0,184710	0,271324	0,103380	0,218421	0,000000	0,103380	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-C14)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-C13)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-C12)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-C11)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Nonane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Octane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Heptane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Hexane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Pentane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Butane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Decane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Name	oil_T1	H2_P1	H2_T1	VAP_R-01	MIX_01	OIL_OUT_R-02	OIL_SEP-02_IN	NAFTA C4-C8	JETFUEL + DIE	JEFUEL C9-C1-	DIESEL C15-C-	TQ-02_IN
Comp Mole Frac (n-C17)	0,000000	0,000000	0,000000	0,110643	0,165526	0,014610	0,014610	0,000000	0,015068	0,000005	0,119152	0,015068
Comp Mole Frac (n-C15)	0,000000	0,000000	0,000000	0,020553	0,027329	0,057495	0,057495	0,000000	0,059294	0,010675	0,395249	0,059294
Comp Mole Frac (n-C16)	0,000000	0,000000	0,000000	0,007987	0,011163	0,039897	0,039897	0,000000	0,041146	0,000269	0,323604	0,041146
Comp Mole Frac (n-C18)	0,000000	0,000000	0,000000	0,042374	0,067615	0,001972	0,001972	0,000000	0,002034	0,000000	0,016088	0,002034
Comp Mole Frac (LinolenicAcid)	0,036140	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (LinoleicAcid)	0,428573	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (OleicAcid)	0,356243	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (StearicAcid)	0,037337	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (1C16oicAcid)	0,141706	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,000000	1,000000	1,000000	0,425615	0,369812	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (H2O)	0,000000	0,000000	0,000000	0,181473	0,165700	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (CO)	0,000000	0,000000	0,000000	0,009299	0,008145	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (CO2)	0,000000	0,000000	0,000000	0,202056	0,184710	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-C14)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,108786	0,108786	0,000000	0,112190	0,107740	0,142940	0,112190
Comp Mole Frac (n-C13)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,125221	0,125221	0,000000	0,129139	0,147414	0,002854	0,129139
Comp Mole Frac (n-C12)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,163033	0,163033	0,000000	0,168134	0,192450	0,000106	0,168134
Comp Mole Frac (n-C11)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,177662	0,177662	0,000001	0,183220	0,209735	0,000007	0,183220
Comp Mole Frac (n-Nonane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,116087	0,116087	0,106842	0,116377	0,133218	0,000000	0,116377
Comp Mole Frac (n-Octane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,024897	0,024897	0,820368	0,000011	0,000012	0,000000	0,000011
Comp Mole Frac (n-Heptane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000417	0,000417	0,013759	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Hexane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000485	0,000485	0,015998	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Pentane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000580	0,000580	0,019109	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Butane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000720	0,000720	0,023720	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Comp Mole Frac (n-Decane)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,168135	0,168135	0,000203	0,173389	0,198481	0,000000	0,173389