



# **Estudo de Rotas para Produção de Olefinas a partir de Biomassa**

André Francisco Gomes Júnior

## **Projeto Final de Curso**

Orientadoras

**Prof. Adriana dos Anjos Silva, D.Sc.**

**Prof. Tatiana Felix Ferreira, D.Sc.**

**Fevereiro de 2020**

# **Estudo de Rotas para Produção de Olefinas a partir de Biomassa**

*André Francisco Gomes Junior*

Projeto Final de Curso submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

---

Mariana Ferreira Ziglio, M.Sc.

Orientado por:

---

Adriana dos Anjos Silva, D.Sc.

---

Tatiana Felix Ferreira, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2020

## Ficha Catalográfica

Gomes Júnior, André Francisco.

Estudo de Rotas para Produção de Olefinas a partir de Biomassa

/ André Francisco Gomes Júnior. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

x, 46 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadoras: Tatiana Félix Ferreira e Adriana dos AnjosSilva.

1. Produção de Olefinas. 2. Biomassa. 3. Catalisadores. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Tatiana Felix Ferreira e Adriana dos Anjos Silva.

I. Estudo de Rotas para Produção de Olefinas a partir de Biomassa

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro lugar a toda minha família, que sempre estiveram ao meu lado comemorando cada vitória, me ajudando e me apoiando. Sem eles nada disso seria possível. Em especial minha mãe Maria, meu pai André e a minha companheira Chrislaine!

Projeto Final de Curso submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

## **Estudo de Rotas para Produção de Olefinas a partir de Biomassa**

André Francisco Gomes Júnior  
Fevereiro, 2020

Orientadoras: Prof. Adriana dos Anjos Silva. D.Sc.

Prof. Tatiana Felix Ferreira, D.Sc.

A crescente demanda por olefinas tem exigido aumento na produção dos mesmos, entretanto, o aumento da preocupação com o meio ambiente vem estimulando buscas por matérias-primas alternativas diferentes das de origem petroquímica. Diante deste cenário, a utilização de matérias-primas renováveis como insumos para diversos processos de produção de olefinas surge como um cenário promissor. Neste trabalho, foram mapeadas as alternativas de produção de olefinas a partir de diversas fontes de biomassa e os processos utilizados em tais transformações. Além disso, realizando-se uma breve análise do grau de maturidade destas rotas, discutiu-se a capacidade de implementação de cada rota no Brasil. Os resultados mostram alternativas de produção de renováveis utilizando processos fermentativos, térmicos e de transesterificação. Estes processos geraram diversos insumos, principalmente álcoois, que podem ser utilizados em diversos processos de obtenção de olefinas. Analisando o cenário brasileiro, pôde ser verificado que o país possui um grande potencial para produção de químicos renováveis utilizando processos fermentativos, principalmente devido a grande produção de etanol no Brasil. Sendo assim, a utilização deste para produção de olefinas seria uma grande alternativa de rota de obtenção de químicos básicos a partir de recursos renováveis. Contudo, existem outras questões de cunho político, econômico e até mesmo logístico que podem dificultar o desenvolvimento e crescendo dessa rota. Outra rota promissora que foi mapeada envolve a conversão de glicerol em propeno. Contudo essa rota ainda encontra-se em um nível de maturidade inferior a rota discutida anteriormente, precisando de mais investimentos em pesquisa e desenvolvimento, principalmente no que tange respeito ao desenvolvimento de catalisadores de modo que esta torne viável economicamente.

## ÍNDICE

1.INTRODUÇÃO .....	1
2.OBJETIVOS .....	2
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
3.1. Indústria Petroquímica .....	2
3.1.1. Olefinas .....	3
3.1.2. Principais Processos para Obtenção de Olefinas .....	6
3.2. Biomassa .....	9
4.METODOLOGIA .....	10
5.ROTAS ALTERNATIVAS ESTUDADAS .....	11
5.1. Produção de Insumos para Obtenção de Olefinas Utilizando Processo Bioquímico .	12
5.2. Obtenção de Olefinas a partir de Insumos Obtidos por Processo Bioquímico .....	16
5.2.1 Obtenção de Olefinas utilizando Processo de Desidratação Catalítica de Álcoois .	16
5.2.2.Obtenção de Olefinas utilizando Processo de Metátese .....	18
5.2.3.Obtenção de Olefinas utilizando Processo Lebedev e Ostromyslensky .....	21
5.3.Produção de Olefinas a partir de Glicerol .....	23
5.4. Produção de Insumos para Obtenção de Olefinas Utilizando Processo Térmico.....	25
5.4.1.Processo de Pirólise .....	25
5.4.2.Produção de Gás de Síntese .....	26
5.5.Obtenção de Olefinas a partir de Insumos Obtidas por Processo Térmico.....	32
5.5.1Processo UOP/HYDRO MTO.....	32
5.5.2 Processo Lurgi.....	33
5.5.3.Acoplamento Oxidativo de Metano (OCM): .....	34
5.6. Considerações Finais .....	36
6.CONCLUSÕES .....	41
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Química do Eteno. ....	3
Figura 2 - Percentagem de Eteno Obtida a partir de Diferentes Processos. ....	4
Figura 3 - Estrutura Química do Propeno. ....	4
Figura 4 - Percentagem de Propeno Obtido a partir de Diferentes Processos. ....	5
Figura 5 - Produtos Obtidos a Partir das Principais Olefinas. ....	6
Figura 6 - Percentagem de Olefinas Obtidas a partir de Diferentes Processos.....	6
Figura 7 - Processo de Craqueamento Térmico com Carga Gasosa. ....	7
Figura 8 - Fontes de Biomassa.....	9
Figura 9 - Estrutura Química da Glicose e da Celulose.....	10
Figura 10 - Rotas Tecnológicas de Conversão da Biomassa. ....	12
Figura 11 - Processo de Produção de Etanol a partir de Cana-de-Açúcar. ....	13
Figura 12 - Processo de Produção de Etanol de 2ª Geração. ....	15
Figura 13 - Síntese de Guerbet de Forma Simplificada. ....	16
Figura 14 - Representação Simplificada do Processo Adiabático de Desidratação do Etanol para Produção de Eteno. ....	17
Figura 15 - Reação de Desidratação do 2- Butanol para Produção de Buteno. ....	18
Figura 16 - Exemplo Simplificado de Reação de Metátese. ....	19
Figura 17 - Exemplo de Catalisadores com Rutênio. ....	20
Figura 18 - Formação de Propeno por Metátese.....	21
Figura 19 - Primeiros Mecanismos Propostos para a Formação de Butadieno a partir de Etanol. ....	22
Figura 20 - Estrutura Química do Glicerol. ....	23
Figura 21 - Representação Simplificada da Reação de Transesterificação. ....	24
Figura 22- Diagrama Esquemático do Processo de Pirólise da Biomassa.....	26

Figura 23 - Diagrama Esquemático do Processo de Gaseificação de Biomassa em um Gaseificador Contracorrente (a) e em Paralelo (b) .....	27
Figura 24 - Diagrama Esquemático do Processo de Gaseificação de Biomassa em um Gaseificador Leito Fluidizado.....	28
Figura 25 - Fluxograma Simplificado do Processamento de Matéria-Prima Orgânica para obtenção de olefinas e combustíveis líquidos.....	29
Figura 26 - Reator de Leito de Lama utilizado na SFT. ....	29
Figura 27 - Reator de Leito Fluidizado utilizado na SFT. ....	30
Figura 28 - Reator de Leito Fixo utilizado na SFT.....	30
Figura 29 - Fluxograma do Processo de Produção de Metanol a partir de Gás de Síntese ..	31
Figura 30 - Fluxograma Simplificado do Processo MTO UOP/Hydro. ....	32
Figura 31 - Representação Simplificada da Implementação do Craqueamento de Olefinas no Processo. MTO. ....	33
Figura 32 – Esquema do Processo Lurgi .....	34
Figura 33 - Principais Rotas de Conversão de Biomassa para Olefinas. ....	36
Figura 34 - Principais Rotas de Conversão de Biomassa para Olefinas. ....	40



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Diferenças entre Refino e Petroquímica.....	2
Tabela 2 - Catalisadores Utilizados na Conversão de Etanol em Eteno.....	18
Tabela 3 - Reatividade dos Complexos Metal-Alquilideno para Determinados Compostos....	19
Tabela 4 - Principais Catalisadores Utilizados para Obtenção de Butadieno a partir de Etanol pelo Processo Lebedev entre 1960 e 2000.....	22
Tabela 5 - Catalisadores para Conversão de Etanol em Acetaldeído.....	23
Tabela 6 - Percentual de Conversão de Glicerol e Seletividade na Formação de Propeno com Diferentes Catalisadores.....	25
Tabela 7 - Rendimento do Processo MTO UOP/Hydro com a Variação do Modo de Operação.....	33

## LISTA DE ABREVIATURAS/SIGLAS

C2	Compostos orgânicos com 2 carbonos
C3	Compostos orgânicos com 3 carbonos
C4	Compostos orgânicos com 4 carbonos
C4+	Compostos orgânicos com mais de 4 carbonos
CNH	Carbeno N-Heterocíclico
DME	Dimetiléter
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FCC	Craqueamento fluído catalítico
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
GS	Gás de Síntese
GTO	<i>Glycerol to Olefins</i>
MC	Metátese Cruzada
MFA	Metátese de Fechamento de Anel
MTO	<i>Metanol to Olefins</i>
MTP	<i>Metanol to Propene</i>
OC	<i>Olefins Cracking</i>
OCM	<i>Oxidation Coupling Oxidation</i>
PE	Polietileno
PIB	Produto Interno Bruto
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de Vinila
SFT	Síntese de Fischer Tropsch
SAPO-34	Silicato-Alumino-Fosfato
ZSM-5	Zeólita

## 1. INTRODUÇÃO

As atuais preocupações ambientais, como, por exemplo, as emissões de gases do efeito estufa e o aquecimento global, aliadas ao aumento da demanda por produtos e energia e a flutuação dos preços dos recursos fósseis, vem impulsionando a busca por matérias-primas renováveis em vários setores da economia mundial. Como consequência, estamos vivendo uma era de intenso desenvolvimento tecnológico, com previsão otimista de ampliação significativa nos próximos anos.

Dentre os setores econômicos mais importantes, configura-se a indústria química, responsável por 2,4% do PIB nacional em 2017 (ABIQUIM, 2018). Dentro deste setor, a produção de olefinas leves como eteno, propeno e butenos, é de grande importância para diferentes segmentos, sendo gerados mais de 5 milhões de toneladas destes compostos em 2016. (EPE, 2018). O eteno é a olefina mais importante no cenário mundial, pois ele é um intermediário chave para produção de produtos químicos importantes, como óxido de etileno, o estileno, o etilenoglicol, o policloreto de vinila (PVC) e o polietileno (PE), que é o polímero mais utilizado do mundo (LEITE, 2013). Assim como eteno, o propeno também tem grande importância por ser matéria-prima principal para produção do polipropileno (PP), que é o segundo polímero mais utilizado no planeta (LEITE, 2013).

Estas olefinas leves são produzidas principalmente através de processos que envolvem o craqueamento de hidrocarbonetos superiores, como o Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC) e o Craqueamento a Vapor (LEITE, 2013). Sua produção depende principalmente do custo da matéria-prima e do fornecimento contínuo de insumos fósseis, mas devido às questões citadas anteriormente, existe uma tendência mundial para diminuição da utilização destes, sendo parcialmente substituídos por fontes renováveis. Dentro deste contexto, surge a biomassa, que é a uma fonte renovável de material carbonáceo. Seja biomassa residual ou não, acredita-se que o seu uso como recurso alternativo aos insumos fósseis, pode reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, que é o principal causador do efeito estufa.

No que tange a utilização de biomassa para a produção de olefinas, muitos desafios precisam ser superados para que a conversão seja realizada com alta eficiência, visto que muitas vezes são necessárias alterações significativas de estrutura, mas opções têm surgido nos últimos anos, como processos bioquímicos, que trabalham com a geração de insumos a partir de processo fermentativo, processos de gaseificação, pirólise, entre outros, aparecem como possíveis alternativas para futuro do segmento.

Sendo assim, o presente trabalho buscou estudar as possíveis rotas de obtenção de olefinas a partir de biomassa, assim como, avaliar o grau de maturidade de cada rota a fim de compreender as possibilidades de implementação das mesmas no cenário atual brasileiro.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo mapear os principais insumos renováveis e processos utilizados na obtenção de olefinas, assim como, avaliar o grau de maturidade das rotas mapeadas a fim de compreender uma possível inserção dessas tecnologias no cenário brasileiro

### 2.1. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, o presente estudo buscou:

- Identificar os principais insumos renováveis e processos para obtenção de olefinas;
- Avaliar o grau de maturidade de cada rota identificada;
- Discutir as possibilidades de implementação de tais rotas no cenário brasileiro.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. Indústria Petroquímica

A Indústria Petroquímica é um dos ramos da indústria química que usa petróleo, gás natural ou seus derivados, como matéria-prima (PERRONE, 2010).

Ela nasceu dentro das refinarias, entretanto o refino e a petroquímica apresentam algumas características distintas, como mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1 - Diferenças entre Refino e Petroquímica**

	<b>Refino</b>	<b>Petroquímica</b>
Pureza do Produto	Misturas	Espécies químicas definidas
Escala	Maior	Menor
Intensidade de Capital	Menor	Maior
Matéria-Prima Básica	Petróleo	Derivados de Petróleo e Gás Natural

Fonte: PERRONE, 2010.

Normalmente a fabricação dos produtos petroquímicos obedece a uma sequência de transformações químicas, onde os chamados petroquímicos básicos são obtidos a partir de

matérias-primas derivadas do petróleo ou do gás natural, dão origem aos produtos intermediários e aos produtos finais. Os produtos petroquímicos finais, por sua vez, são matéria-prima para a indústria de plásticos, fertilizantes, detergentes, farmacêuticos, etc (PERRONE, 2010).

Dentre os petroquímicos básicos, as olefinas são fundamentais dentro de qualquer complexo petroquímico porque geram uma série de produtos intermediários e finais que possuem grande importância econômica.

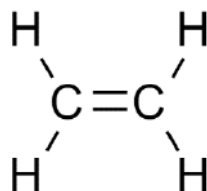
### 3.1.1. Olefinas

As olefinas, também conhecidas como alquenos ou alcenos, são hidrocarbonetos alifáticos e insaturados, ou seja, são compostos orgânicos cujas moléculas são formadas apenas por átomos de hidrogênio e carbono, de cadeia aberta e que possuem no mínimo uma dupla ligação entre dois de seus carbonos. Estes hidrocarbonetos estão presentes no petróleo apenas em teores muito baixos (BRASIL, 2012). Estima-se que 400 milhões de toneladas de olefinas sejam produzidas anualmente, usando um bilhão de toneladas de hidrocarboneto como matéria-prima, através de processos como FCC, craqueamento a vapor, desidrogenação, entre outros (ZACHAROPOULOU, 2018).

- **Eteno**

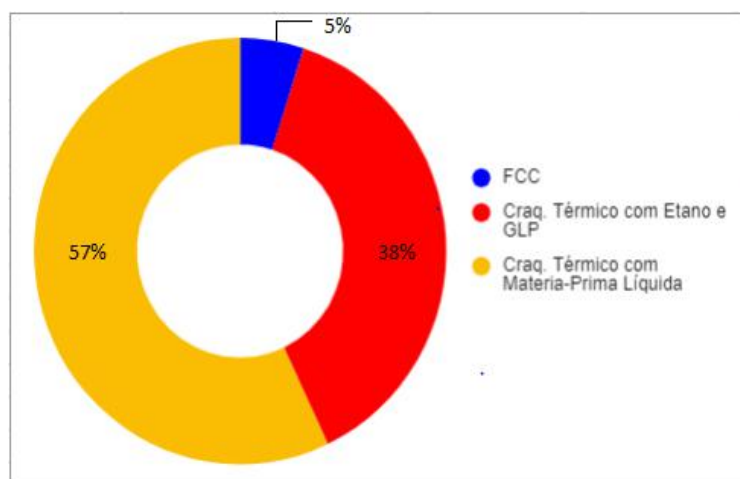
Dentre os compostos deste grupo, o eteno é o que possui maior importância para indústria. Também conhecido como etileno, é um hidrocarboneto insaturado constituído por dois átomos de carbono unidos por uma dupla ligação e um par de átomos de hidrogênio ligado a cada carbono. É um composto muito reativo devido à dupla ligação entre seus carbonos, podendo participar de diversos tipos de reações (LEITE, 2013). A estrutura química do eteno está representada na Figura 1.

**Figura 1 - Estrutura química do eteno**



A maior parte do eteno é obtido mundialmente através de craqueamento térmico, seja utilizando matéria-prima no estado líquido ou no estado gasoso (ZACHAROPOULOU, 2018), podendo também ser obtido em unidades de FCC como mostra a Figura 2.

**Figura 2 - Percentagem de eteno obtida a partir de diferentes processos**



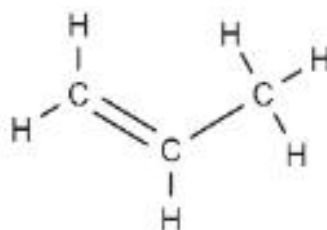
Fonte: ZACHAROPOULOU, 2018.

O eteno pode ser convertido em outros compostos, através de reações de: halogenação, hidratação, oxidação, alquilação, oligomerização, polimerização, etc (LEITE, 2013). É a olefina mais importante da cadeia petroquímica, cujos principais derivados são os polietilenos, o óxido de etileno, o etileno glicol, o dicloroetano, o etilbenzeno, as  $\alpha$ -olefinas lineares, entre outros.

- **Propeno**

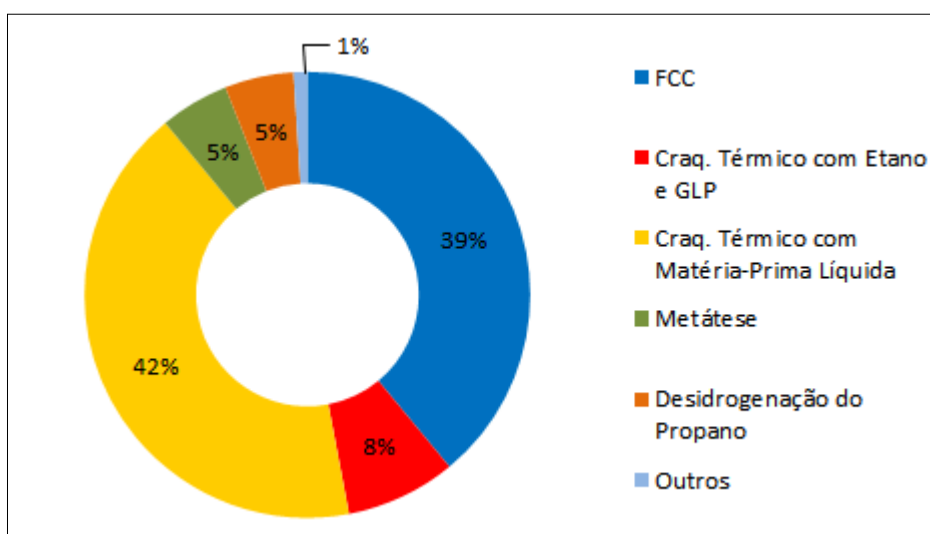
O propeno, também chamado de propileno, é um hidrocarboneto insaturado constituído por três átomos de carbono, sendo que dois deles estão unidos por uma dupla ligação (LEITE, 2013). Sua fórmula molecular é  $C_3H_6$  e sua estrutura química está representada na Figura 3.

**Figura 3 - Estrutura química do propeno**



O propeno pode ser obtido a partir de diversos processos, sendo os principais o processo de craqueamento térmico e o processo de FCC, como mostra a Figura 4.

**Figura 4 - Percentagem de Propeno Obtido a partir de Diferentes Processos**

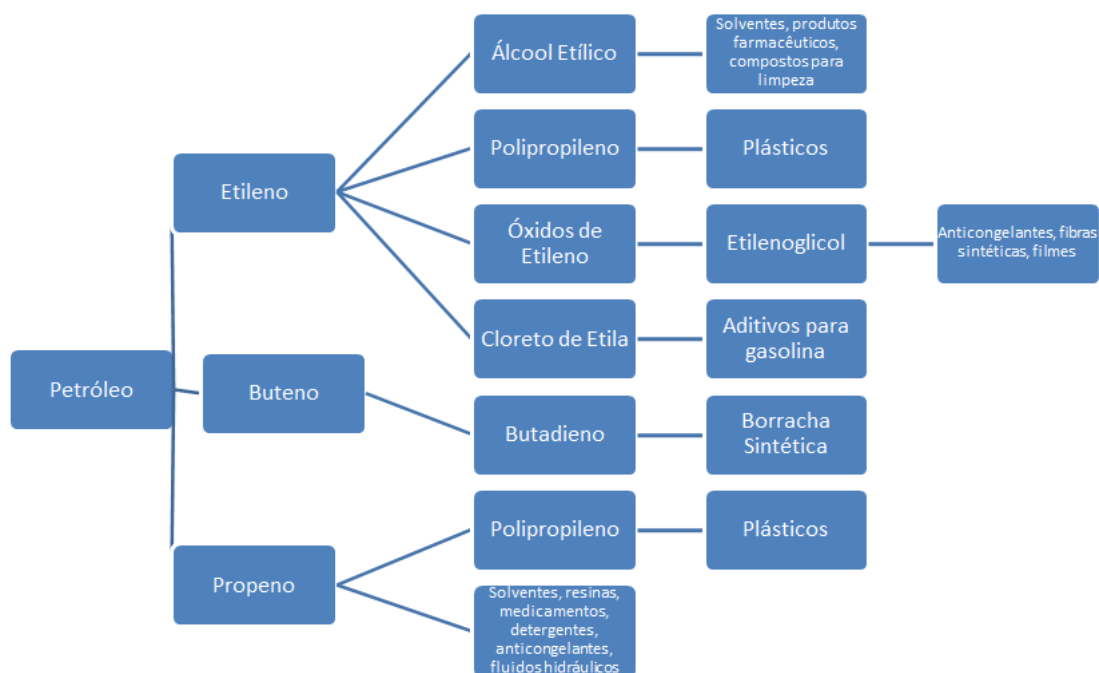


Fonte: ZACHAROPOULOU, 2018.

O propeno é a segunda matéria-prima mais importante da indústria petroquímica, sendo o elemento construtor de toda uma cadeia produtiva, em que são gerados vários produtos como o polipropileno, a acrilonitrila, o óxido de propeno, o cumeno, o ácido acrílico, entre outros.

Além do eteno e propeno, existem outras olefinas importantes na indústria que são geradas em pequenas quantidades, como por exemplo, o butadieno que é utilizado na produção de diversas borrachas sintéticas e resinas poliméricas, além de ser utilizado para produção de outros compostos, as alfa-olefinas lineares, com 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno também vêm sendo empregados na produção de alguns polímeros com funções específicas e na obtenção de outros produtos (LEITE, 2013). A Figura 5 apresenta um breve resumo da cadeia de insumos químicos que pode ser obtida a partir das principais olefinas.

**Figura 5 - Produtos obtidos a partir das principais olefinas**

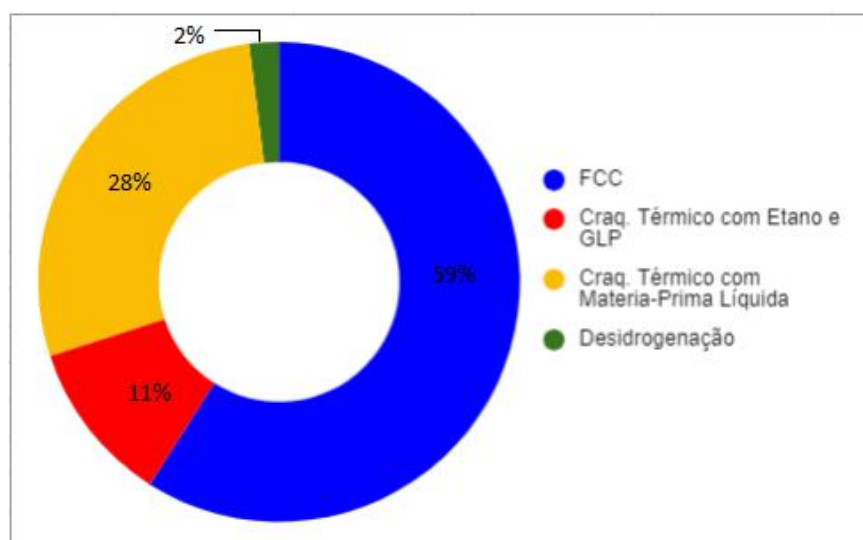


Fonte: LEITE, 2013.

### 3.1.2. Principais Processos para Obtenção de Olefinas

A Figura 6 mostra que aproximadamente 59% das olefinas são obtidas por processo de Craqueamento Catalítico Fluidizado, enquanto 39% são obtidas por processo de Craqueamento Térmico (ZACHAROPOULOU, 2018).

**Figura 6 - Percentagem de olefinas obtidas a partir de diferentes processos**



Fonte: ZACHAROPOULOU, 2018.

- **Craqueamento a Vapor**

No craqueamento a vapor de hidrocarbonetos ou pirólise a vapor, as matérias-



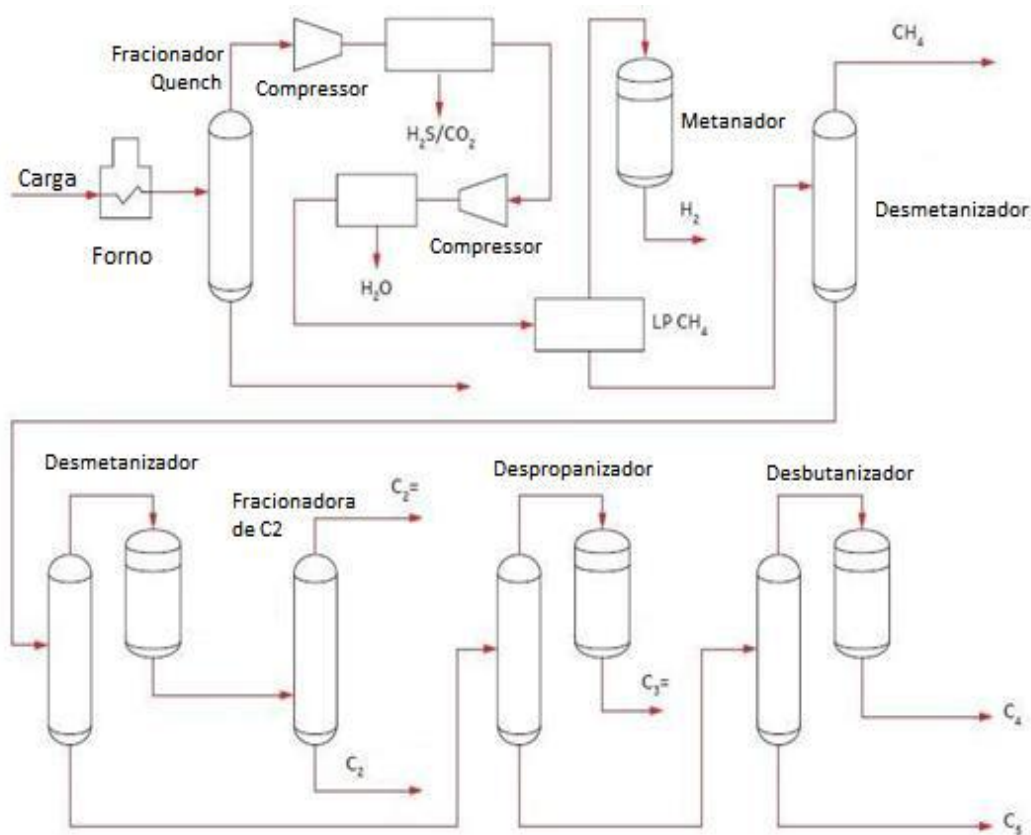
primas principais para produção de olefinas são o gás natural, que é rico em metano e etano, e nafta petroquímica, embora outras frações de hidrocarbonetos, como GLP, condensados e gasóleos também possam ser usados (LEITE, 2013).

O processo de craqueamento envolve a ruptura de ligações carbono-carbono ou carbono-hidrogênio das moléculas hidrocarbônicas, gerando outras espécies químicas, onde boa parte são insaturadas, como as olefinas. Esse tipo de processo necessita de um alto fluxo de calor e altas temperaturas, além de baixa pressão e baixo tempo de residência no sistema (LEITE, 2013).

A quantidade de produtos gerados no processo de craqueamento varia com a matéria-prima utilizada, sendo importante ressaltar que os hidrocarbonetos aromáticos não sofrem craqueamento e são os principais responsáveis pela formação de coque, desta forma, quanto menor o teor de aromáticos melhor para o processo (BRASIL, 2012).

A Figura 7 apresenta o esquema de um processo de craqueamento térmico de carga gasosa para obtenção de eteno ( $C_2^-$ ) e propeno ( $C_3^-$ ), obtendo ainda metano ( $CH_4$ ) e gasolina natural ( $C_5^+$ ).

**Figura 7 - Processo de craqueamento térmico com carga gasosa**



Fonte: ABB, 2011.

- **Desidratação do Etanol**

A desidratação catalítica do álcool etílico gera eteno. Esta reação dá-se sobre um catalisador de alumina ativada, à temperatura na faixa de 315 a 425° C, favorecida a baixas pressões. O rendimento deste processo é bem elevado, superando 96%. Um esquema de purificação convencional pode ser adotado para remover os contaminantes (LEITE, 2013).

Este processo permite a produção de eteno a partir de matéria-prima renovável, e tornou-se importante na época da crise do petróleo, ocorrida na década de 1980. Para garantir uma conversão mínima de 98%, podem ser utilizados diversos reatores em série, gerando, após secagem, eteno com 99,7% de pureza (BRASIL, 2012).

- **Olefinas a partir de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC)**

O processo consiste na quebra de moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos da torre fracionada, por ação de um catalisador, à base de aluminossilicatos, em altas temperaturas. A ruptura das ligações possibilita o aparecimento de moléculas leves, principalmente compostos de 3 a 12 átomos de carbono (propeno, GLP e gasolina), devido à seletividade do catalisador usado. As reações provocam também a formação, em menor escala, de gases leves ( $C_1$  e  $C_2$ ), gasóleos leve e pesado, e coque, o qual se deposita na superfície do catalisador.

Segundo literatura, pode-se dizer que hoje é um processo largamente difundido em todo o mundo, devido principalmente a dois fatores. O primeiro deles consiste no fato de contribuir de forma satisfatória com a refinaria no sentido de ajustar sua produção às reais necessidades do mercado consumidor local devido à sua grande flexibilidade operacional. O segundo fator que tornou consagrado o processo está ligado ao aspecto econômico. Transformando frações residuais, de baixo valor comercial, em derivados nobres de alto valor, tais como gasolina, GLP e petroquímicos básicos, eteno e propeno, o craqueamento catalítico aumenta em muito os lucros da refinaria, devido à sua extraordinária rentabilidade (PERRONE, 2010). Entretanto, o uso do gás oriundo do processo de FCC é limitado pela sua disponibilidade. Sua utilização como matéria-prima só é viável economicamente em refinarias muito grandes, com grande capacidade de FCC, ou áreas industriais com grande concentração destas unidades, em que o nível de demanda não justifica a construção de uma unidade de pirólise a vapor, ou naquelas onde o gás de FCC sirva apenas como complemento de matéria-prima (LEITE, 2013).

O FCC além de gerar olefinas produz GLP e principalmente gasolina, que é o principal foco deste modelo convencional, mas como a demanda por olefinas tem crescido,

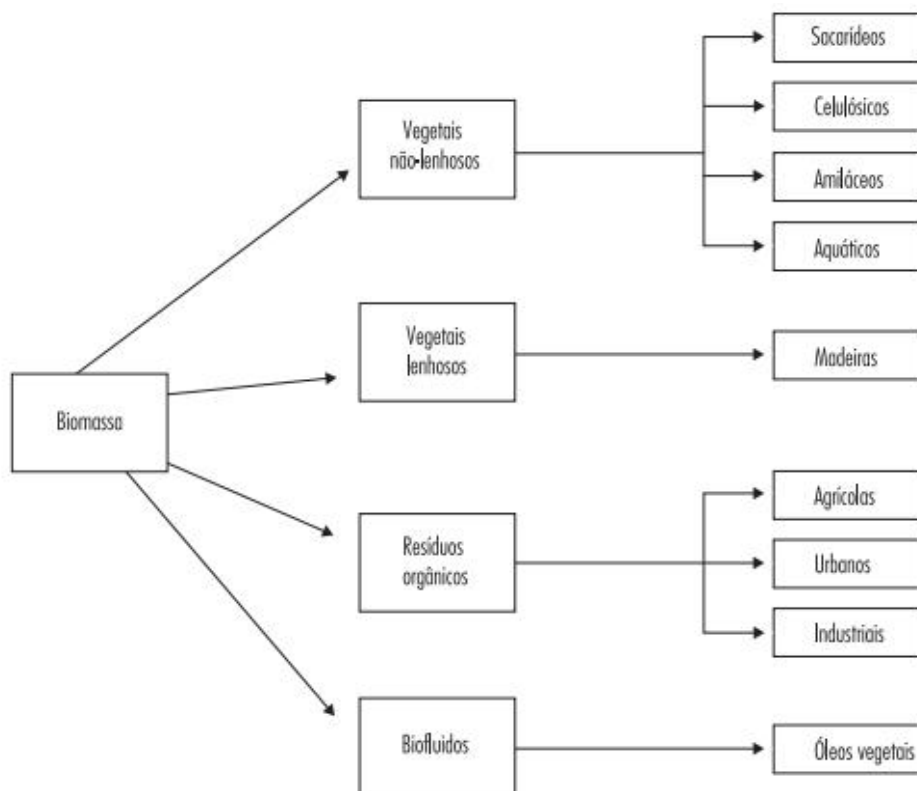
alternativas tem sido buscadas para permitir a maximização da produção destes compostos, e com isto surge o FCC petroquímico. Este processo tem algumas versões, com pequenas variações de condições operacionais e equipamentos utilizados, mas a idéia básica é utilizar frações mais pesadas de petróleo para aumentar a produção de olefinas, principalmente propeno.

### 3.2. Biomassa

A biomassa é uma das fontes para geração de energia com maior potencial de aumento nos próximos anos. Internacionalmente e nacionalmente, a biomassa é tratada como uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a conseqüente diminuição da dependência dos combustíveis fósseis.

De forma geral, a biomassa abrange toda a matéria viva existente num dado momento na Terra, visto que todo tipo de biomassa é derivada do processo de conversão fotossintética, inclusive os de origem animal, devido à ingestão dos vegetais (SANTOS, 2011). Figura 8 apresenta um esquema com as fontes de biomassa existentes.

Figura 8 - Fontes de biomassa



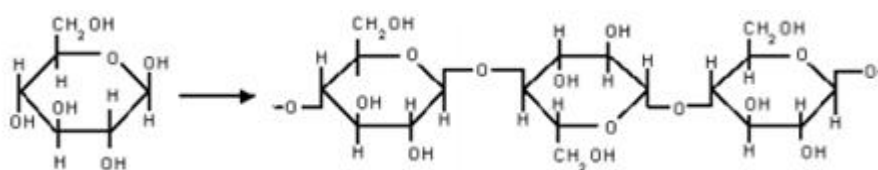
Fonte: EPE, 2018.

Dentre os vegetais não lenhosos, a biomassa lignocelulósica é a mais conhecida. Trata-se de uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como

celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extratos e cinzas, os quais estão contidos na parede celular das plantas (SANTOS, 2011).

A celulose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante na natureza. Ela apresenta a mesma estrutura química em todos os tipos de biomassa, mudando apenas o grau de polimerização dependendo da fonte. (SANTOS, 2011), sendo esta o grande interesse dos processos de conversão da biomassa de origem vegetal em energia por ser uma fonte de glicose. A Figura 9 apresenta a estrutura química da glicose e a estrutura química da celulose proveniente da polimerização da glicose.

**Figura 9 - Estrutura química da glicose e da celulose**



Fonte: SANTOS, 2011.

O tipo de biomassa citado anteriormente é classificado como lenhosa, mas existem outros tipos de biomassa que são muito utilizadas, como as de origem não-lenhosa, sendo estas asoja, milho, cana-de-açúcar, beterraba, entre outros. As biomassas não-lenhosas são muito utilizadas na produção de combustíveis, como por exemplo, a cana-de-açúcar no Brasil que é empregada na produção de etanol.

Além destes, temos a biomassa de resíduos orgânicos, que vem sendo empregada com maior frequência na obtenção de energia tanto em grandes empresas quanto em áreas agrícolas como a utilização dos biodigestores, que consiste na decomposição do material pela ação de bactérias e ocorre na ausência de ar. O produto final é o biogás, composto basicamente de metano ( $CH_4$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ).

#### **4. METODOLOGIA**

Para obtenção das informações foram feitas pesquisas no acervo da base *Scopus*, buscando artigos sobre o tema usando como palavras chaves: olefins, biolefins, green olefins, green ethylene, bio ethylene, methanol to olefins, ethanol to olefins. *Scopus* é a base referencial da Editora Elsevier. É a maior fonte referencial de literatura técnica e científica revisada por pares, que permite uma visão ampla de tudo que está sendo publicado cientificamente sobre determinado tema. Mediante o uso dos mecanismos de busca, podem ser encontradas as informações publicadas por uma determinada instituição, ou um determinado autor. Assim, selecionou-se esta base de dados pela sua grande

abrangência, facilidade de download de uma grande quantidade de documentos e alta relevância dos artigos científicos.

As mesmas palavras chaves (só que em português) foram utilizadas no portal CAPES para buscar teses e artigos. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), fundação do Ministério da Educação (MEC), desempenha papel fundamental na expansão e consolidação da pós-graduação em todos os estados da Federação. Entre as diversas linhas de ação, este portal permite acesso e divulgação de produção científica além de permitir acesso a diversas bases pelo mundo, promovendo a cooperação científica internacional.

Realizou-se uma análise prévia dos documentos coletadas nas bases citadas a fim de verificar o conteúdo, selecionando somente os trabalhos focados na produção de olefinas. Depois da análise prévia, os trabalhos foram classificados em dois grupos principais, os que continham informações sobre os processos de conversão de biomassa em matérias-primas e processo de conversão destas matérias-primas em olefinas. Dentro destes grupos foram criados subgrupos onde cada processo foi tratado separadamente.

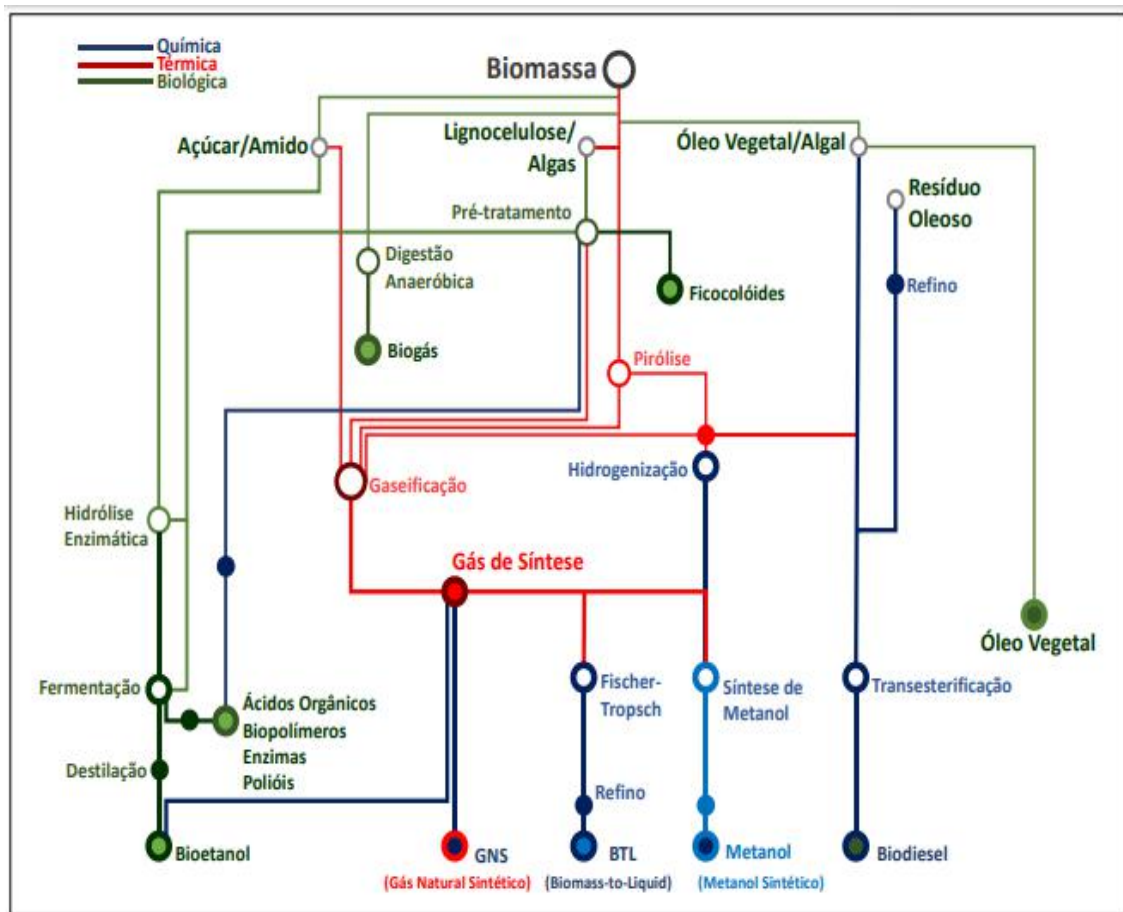
Além disso, foi feita uma busca por livros que tratam sobre o tema ou que sejam inerentes ao assunto, focando principalmente na geração de conteúdo para revisão bibliográfica.

## **5. ROTAS ALTERNATIVAS ESTUDADAS**

Existem diversas fontes, as quais incluem resíduos agrícolas, florestais, industriais, urbanos e, dependendo das viabilidades técnicas e econômicas, até culturas cultivadas especificamente para este fim. Com o objetivo de aproveitar a energia presente em tais fontes, foram desenvolvidos diversos processos de conversão, sendo que alguns deles levam a produção de olefinas. Esses processos são classificados segundo a natureza dos processamentos primários aplicados à biomassa em: termoquímicos, bioquímicos e físico-químicos.

O processo de conversão de biomassa é realizado através de rotas tecnológicas e produtivas bem diversificadas, como verificado através na Figura 10.

Figura 10 - Rotas tecnológicas de conversão da biomassa



Fonte: EPE, 2018.

### 5.1. Produção de Insumos para Obtenção de Olefinas Utilizando Processo Bioquímico

A via bioquímica de conversão da biomassa é aquela que utiliza processos biológicos e químicos, que incluem a digestão anaeróbica, a fermentação/destilação e a hidrólise para obtenção de produtos, como por exemplo, o etanol que pode ser utilizado em várias finalidades, sendo uma delas a produção de olefinas. A fermentação/destilação e a hidrólise são rotas que apresentam as mais adequadas condições para produção de combustíveis líquidos (etanol) derivados da biomassa. A fermentação é o processo bioquímico tradicionalmente empregado no mundo para a produção de etanol, utilizando matérias-primas variadas, com base nos conteúdos sacarídeos e amiláceos (CIBIO, 2018). A hidrólise é um processo que realiza a sacarificação de materiais celulósicos (conversão em açúcares), este produto intermediário segue, então, para o ciclo de fermentação/destilação convencional. Há inúmeras opções de processos, como a catálise ácida ou enzimática, ou mesmo a hidrólise e a fermentação realizadas simultaneamente,

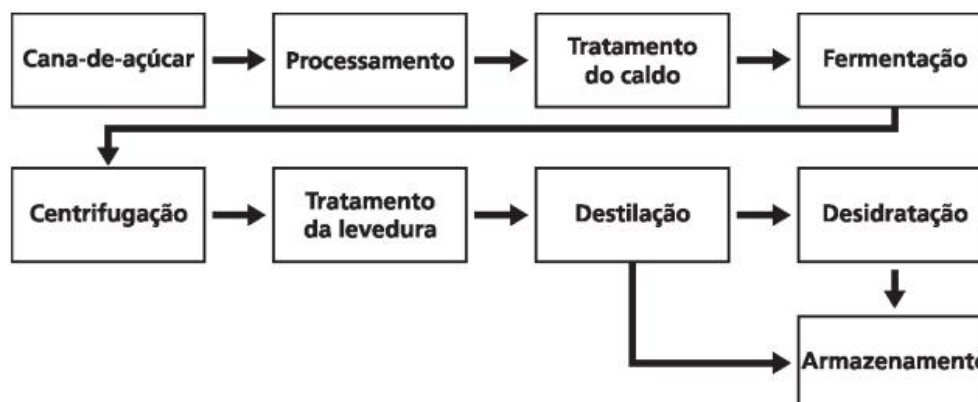
além de várias fontes de matéria-prima, como as amiláceas, celulósicas, sacarídeas, entre outras (MME, 2007).

As matérias-primas amiláceas, como por exemplo, o milho, o trigo e outros grãos, necessitam da conversão do amido em açúcares através de um processo enzimático a altas temperaturas (CINELLI, 2012). No caso das matérias-primas sacarídeas, como a cana-de-açúcar e a beterraba, os açúcares estão disponíveis na biomassa, sendo necessária apenas a extração destes para a produção do biocombustível. Em termos energéticos, o produto final, o álcool, é composto por etanol e, em menor proporção, metanol (CIBIO, 2018).

O processo de fermentação pode ser considerado um dos mais difundidos no planeta, e no caso do Brasil tem a cana-de-açúcar como principal matéria-prima.

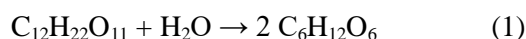
A produção de etanol utilizando cana-de-açúcar como matéria-prima dar-se através da fermentação do caldo da cana de forma direta ou de misturas de caldo e melaço, este proveniente da produção do açúcar como podemos ver na Figura 11. Tal mistura é frequentemente utilizada no Brasil, visto que a maioria das usinas no país produzem açúcar e etanol na mesma unidade (MANOCHIO, 2014).

**Figura 11 - Processo de produção de etanol a partir de cana-de-açúcar**



Fonte: MANOCHIO, 2014.

Nas dornas são adicionados microrganismos (geralmente levedura unicelulares da espécie *Saccharomyces cerevisiae*), chamados de “levedo”, “pé-de-cuba” ou “fermento” (MANOCHIO, 2014). A fermentação dura cerca de 8 a 12 horas, período em que o caldo é transformado em vinho, que possui de 7% a 10% de álcool (AGEITEC, 2015). Esta transformação dá-se segundo a reação simplificada de Gay Lussac observada a seguir nas Equações 1 e 2:



Os avanços da tecnologia possibilitaram o desenvolvimento de outras fontes de geração de etanol. Assim foram adotadas nomenclaturas que indicam a fonte de obtenção do etanol, como a produção do etanol de 1ª geração, a qual foi descrita anteriormente, sendo utilizados também os sistemas de produção de etanol de 2ª e 3ª geração (BNDES, 2016). A motivação para produção do etanol de diferentes fontes são várias, como crescente demanda por biocombustíveis na atual conjuntura ambiental, social e tecnológica, em virtude da preocupação sobre os impactos gerados, além do aumento da demanda em outros segmentos que utilizam etanol como matéria-prima, como é o caso da produção de olefinas. Com as limitações da produtividade das rotas tradicionais torna-se necessário a ampliação da utilização de novas rotas (MANOCHIO, 2014).

O processo de produção de etanol de 2ª geração leva em consideração que parte do material vegetal é fibra que não são digeridas por processos fermentativos convencionais. Desta forma, grande porcentagem da massa desse tipo de substrato é desperdiçada em termos de geração de etanol (CINELLI, 2012). Com as tecnologias desenvolvidas nas últimas décadas, a hidrólise possibilita a conversão deste material lignocelulósico em etanol.

Existem diversos tipos de pré-tratamentos, com diferentes rendimentos e efeitos distintos sobre a biomassa e conseqüente impacto nas etapas subsequentes (CINELLI, 2012). Os métodos de pré-tratamento são divididos em diferentes categorias: físicos (moagem e trituração), físico-químicos (pré-tratamento a vapor/auto-hidrólise, hidrotérmicos e oxidação úmida), químicos (alcalino, ácido diluído, os agentes oxidantes, e solventes orgânicos), biológicos, ou uma combinação destes (MANOCHIO, 2014).

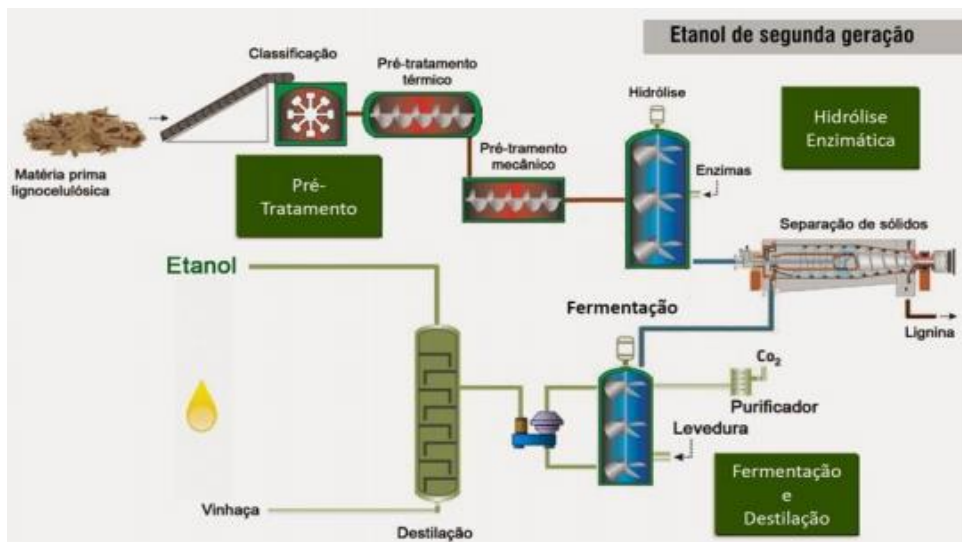
Dentre todas as opções, a utilização da técnica de explosão a vapor para o pré-tratamento da biomassa vegetal se mostra uma das principais alternativas para a viabilização de uma rota de produção de etanol de 2ª geração. Essa tecnologia separa os principais constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) e aumenta a susceptibilidade à bioconversão (GROSSI, 2015). Este processo consiste na exposição do material lignocelulósico a um vapor de água saturado à alta pressão por um determinado tempo em um reator, seguido de uma descompressão brusca em condições atmosféricas (GROSSI, 2015).

Depois do pré-tratamento, seguimos para uma pré-hidrólise com ácido sulfúrico diluído para promover a hidrólise das hemiceluloses (CINELLI, 2012). Após o tratamento obtém-se um hidrolisado contendo açúcares simples (xilose, glicose, arabinose e galactose) e um resíduo sólido constituído de celulose e lignina. A lignina é removida por extração



alcalina para que a celulose possa ser hidrolisada. As demais etapas são semelhantes às etapas do processo de produção do etanol de 1ª geração. A Figura 12 destaca as etapas do processo de produção de etanol de 2ª geração.

**Figura 12 - Processo de produção de etanol de 2ª geração**

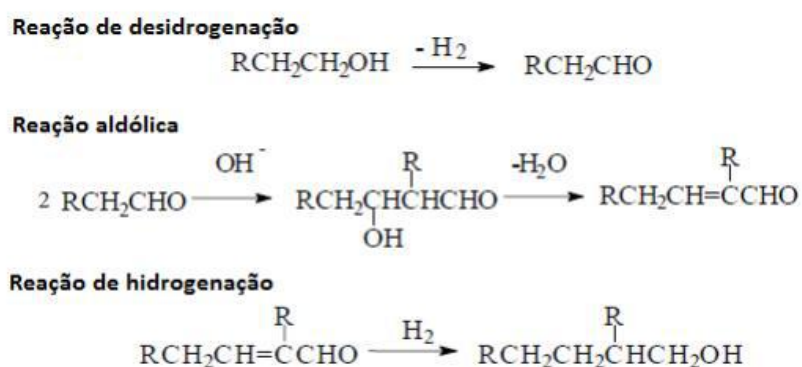


Fonte: CIBIO, 2018

Outro álcool que pode ser considerado bastante promissor para produção de olefinas é o butanol, que pode ser produzido via processos alcoolquímico, termo-químico e fermentativo. No processo fermentativo há a conversão de açúcares por meio de microrganismos fermentadores com a produção de acetona, butanol e etanol, também conhecida como fermentação ABE (acetona-butanol-etanol). A grande diferença do processo fermentativo para produção de butanol é o microrganismo utilizado no processo de fermentação, que neste caso é o *Clostridium*. Existem estudos que buscam o aperfeiçoamento do processo para atingir maior produtividade, seletividade e economia de escala. No processo alcoolquímico o butanol é obtido por síntese de Guerbet, onde o etanol é obtido pela fermentação tradicional com utilização de leveduras, e por reações de condensação o etanol é convertido a butanol (PEREIRA, 2016). A síntese de Guerbet encontra-se descrita na Figura 13.

No Brasil, constam registros de possíveis instalações de plantas de produção de butanol a partir de biomassa, que seriam da Butamax, que é uma joint venture entre a DuPont e a petrolífera BP, e uma outra planta proveniente de uma parceria entre a Rhodia e a Granbio, mas não foram encontrados registros confirmando se estas plantas estão em operação.

Figura 13 - Síntese de Guerbet de forma simplificada



Fonte: PEREIRA, 2016.

Em resumo, o etanol pode ser utilizado tanto diretamente na produção de olefinas, como é o caso processo de desidratação do etanol e dos processos Lebedev e Ostromyslensky, quanto de forma indireta, sendo utilizado na produção de outros compostos que podem ser empregados para mesma finalidade, que é o caso do butanol, que pode ser transformado em buteno também a partir de desidratação ou junto ao eteno é utilizado na produção de propeno a partir do processo de metátese (ZACHAROPOULOU, 2018). Todos esses processos serão descritos no presente trabalho.

## 5.2. Obtenção de Olefinas a partir de Insumos Obtidos por Processo Bioquímico

### 5.2.1 Obtenção de Olefinas utilizando Processo de Desidratação Catalítica de Álcoois

A geração de olefinas a partir do etanol pode se dar pela reação de desidratação, a qual é endotérmica descrita pela Equação 3:



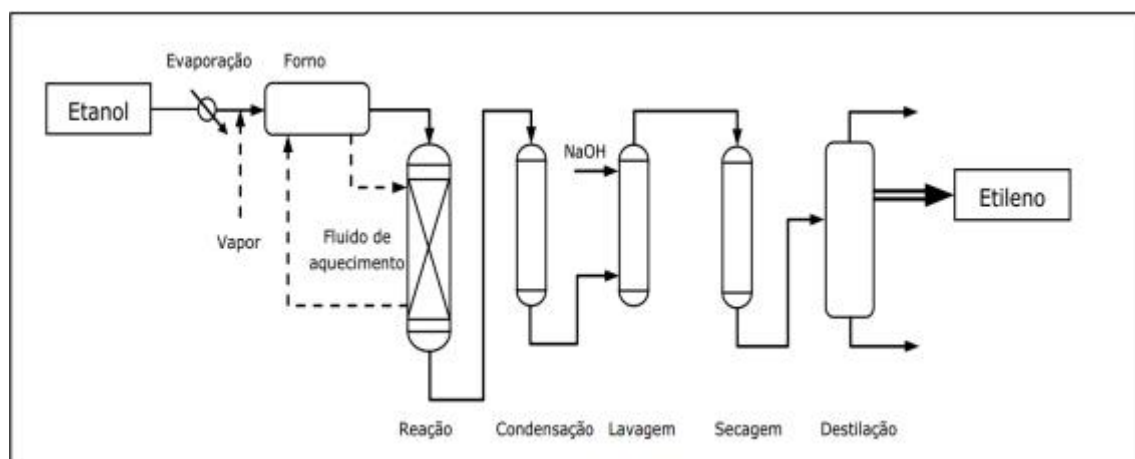
O processo usa como carreador de calor vapor d'água, que deve ser adicionado numa relação molar ótima vapor/etanol, de modo a reduzir sensivelmente a formação de subprodutos. A reação ocorre num leito fixo que tem alumina ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ativa como catalisador (LEITE, 2013).

O processo consiste na injeção de etanol, armazenado em tanques, através de trocadores de calor, seguindo para o vaso de vaporização, no qual por termostatização, uma parte do álcool é vaporizado, trocando calor com o efluente do reator. O restante, pela condensação de vapor. O etanol vaporizado é enviado a um superaquecedor, onde recupera calor dos efluentes do reator. Ao álcool superaquecido é adicionado vapor, e a mistura é direcionada para a fornalha, onde é aquecido a altas temperaturas, acima de 450 °C, pois temperaturas baixas reduzem a conversão e favorecem a formação de dietil éter. Adiante, a

fase vapor aquecida alimenta o reator, havendo queda de temperatura ao longo do leito, à medida que o etanol é convertido. A conversão de eteno é bem elevada, acima de 99% e a seletividade fica entre 97 e 99%. O calor da corrente egressa do reator é recuperado, passando por trocadores de calor que superaquecem, vaporizam e aquecem o etanol alimentado à unidade. A corrente rica em eteno, então, é direcionada à torre de condensação, onde a maior parte do vapor que foi adicionado e da água de reação é descartado. O eteno, que sai pelo topo da torre, é enviado a um secador em que a água de equilíbrio é retirada. A mistura passa por uma lavagem com soda cáustica para retirada de dióxido de carbono produzido no processo (LEITE, 2013).

O eteno produzido necessita, então, ser purificado ao nível requerido pela unidade a jusante. Este eteno “verde” não difere em nada do produto de origem fóssil, sendo que o investimento necessário para este tipo de planta industrial é muito menor que o de unidade de craqueamento térmico. Isto implica em que a capacidade mínima competitiva para este tipo de planta seja bem menor, portanto, pode-se planejar uma unidade que atenda a um único consumidor, sendo projetada a área de purificação especificamente para sua aplicação (LEITE, 2013). A Figura 14 apresenta um esquema simplificado do processo de desidratação do etanol visando a produção de eteno.

**Figura 14 - Representação simplificada do processo adiabático de desidratação do etanol para produção de eteno**



Fonte: LEITE, 2013.

Este processo de desidratação do etanol em eteno necessita de catalisadores para ocorrer. Na Tabela 2 são apresentados alguns catalisadores utilizados para a produção de eteno e suas respectivas características. Todos os catalisadores apresentam elevada seletividade na conversão de etanol em eteno, contudo as temperaturas reacionais variam significativamente.

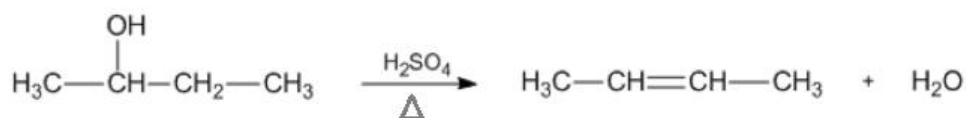
**Tabela 2 - Catalisadores utilizados na conversão de etanol em eteno**

Catalisador	Conversão do Etanol (%)	Formação de Eteno (%)	Temperatura (°C)
Mn-SAPO-34	99.4	98.4	340
0.5% La-2% P-HZSM-5	100	99.9	240-280
TPA-MCM-41	98.0	99.9	300
SynDol	99.0	96.9	450
STA-MCM-41	99.0	99.9	250

Fonte: ZACHAROPOULOU, 2018.

Semelhante ao processo de conversão do álcool na sua respectiva olefina, como é o caso do etanol em eteno, é utilizado o butanol para a produção de buteno. Este processo de conversão de butanol para buteno ocorre em meio ácido, a uma temperatura de 250-350 °C. Esta reação está representada na Figura 15.

**Figura 15 - Reação de desidratação do 2-butanol para produção de buteno**



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

### 5.2.2. Obtenção de Olefinas utilizando Processo de Metátese

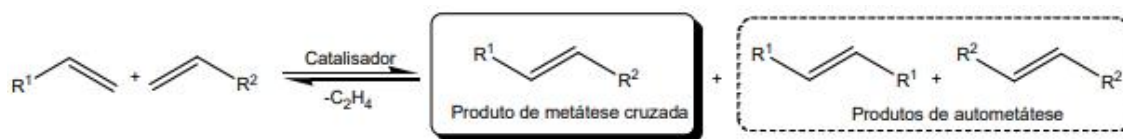
A produção de olefinas pode ser realizada também pelo processo de Metátese. Este processo foi descoberto em meados de 1950 e é um processo catalítico de redistribuição de ligações duplas que envolvem a clivagem e a formação de novas ligações carbono-carbono. Ela é principalmente utilizada para produção de propeno a partir de eteno e buteno (ZACHAROPOULOU, 2018).

A idéia básica é utilizar a biomassa e a partir do processo fermentativo e gerar ou etanol ou butanol, como foi explicado anteriormente. A partir do processo de desidratação o etanol e o butanol são convertidos em eteno e buteno, respectivamente, e a partir disso gerar duas opções, ou comercializar estas olefinas diretamente ou utilizar o processo de metátese para converter elas em propeno, gerando outras olefinas que também tem muitas aplicações.

A partir da reação de metátese cruzada pode-se obter três produtos: um heterodímero (produto da reação entre as duas olefinas distintas) e dois homodímeros (produtos indesejados de autometátese das olefinas). A minimização da formação dos produtos de autometátese é um fator importante para a otimização dessa reação, pois geralmente os produtos de autometátese são responsáveis pela baixa seletividade desta

reação (SANTOS, 2017). A Figura 16 apresenta um esquema simplificado da reação de Metátese.

Figura 16 - Exemplo simplificado de reação de metátese



Fonte: SANTOS, 2017.

Inicialmente a aplicação da reação da metátese de olefinas era limitada devido à sensibilidade dos catalisadores utilizados. A partir do desenvolvimento de catalisadores homogêneos de estrutura bem definida, essa reação tornou-se um método cada vez mais utilizado para a formação de ligações duplas carbono-carbono sendo bastante utilizada em sínteses orgânicas, Química Verde, bioquímica, etc (ZACHAROPOULOU, 2018).

Atualmente estão disponíveis comercialmente inúmeros catalisadores para essa reação. Esses são complexos de metal-carbeno baseados em metais como molibdênio, tungstênio e rutênio (SANTOS, 2017).

Os catalisadores de molidênio e tungstênio, conhecidos como catalisadores de Schrock, foram os primeiros a serem amplamente utilizados devido à elevada atividade em reações de metátese de olefinas e a tolerância a grupos funcionais tais como éteres, epóxidos, acetais, cetonas e ésteres. Entretanto, esses complexos apresentam acentuada sensibilidade à umidade, oxigênio, impurezas presentes em solventes e reagentes e a alguns grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois e aminas primárias; o que limita bastante o seu uso (ZACHAROPOULOU, 2018). Com os avanços das pesquisas em busca de opções de catalisadores o Rutênio ganhou destaque devido à reatividade elevada e menos problemas que os citados anteriormente. A Tabela 3 apresenta a reatividade dos complexos metal-alkilideno contendo os diferentes metais.

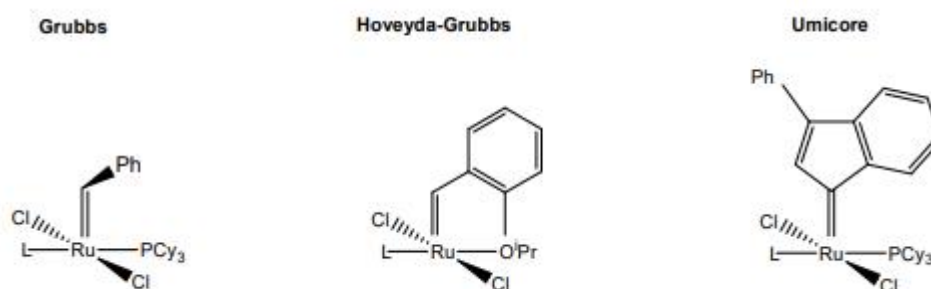
Tabela 3 - Reatividade dos complexos metal-alkilideno para determinados compostos

Tungstênio	Molibdênio	Rutênio	
Ácidos	Ácidos	<b>Olefinas</b>	Aumento da Reatividade
Álcoois, água	Álcoois, água	Ácidos	
Aldeídos	Aldeídos	Álcoois, água	
Cetonas	<b>Olefinas</b>	Aldeídos	
<b>Olefinas</b>	Cetonas	Cetonas	
Ésteres, amidas	Ésteres, amidas	Ésteres, amidas	

Fonte: SANTOS, 2017.

Os complexos de rutênio comumente utilizados na metátese de olefinas, podem ser divididos em catalisadores de primeira e segunda geração. Os catalisadores de Ru de primeira geração apresentam uma fosfina, enquanto que os de segunda geração um carbeno N-heterocíclico (CNH) exemplos de CNH são mostrados na Figura 17. Nesta Figura também podem ser observados alguns desses catalisadores: espécies do tipo Grubbs, aquelas que apresentam um ligante benzilideno, Hoveyda-Grubbs, um ligante quelato éter benzilideno e Umicore, um ligante indenilideno (SANTOS, 2017).

**Figura 17 - Exemplo de catalisadores com rutênio**



Fonte: SANTOS, 2017.

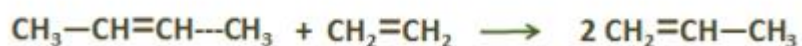
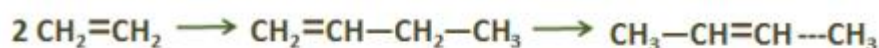
A metátese de olefinas apresenta grande relevância para a indústria química. Vários processos industriais foram implementados com base nessa reação, por exemplo, em oleoquímica, fármacos, fragrâncias, agroquímicos e polímeros (ZACHAROPOULOU, 2018).

Com o desenvolvimento de catalisadores eficientes essa reação tornou-se uma ferramenta insubstituível na síntese de ligações duplas carbono-carbono, possibilitando a obtenção de um grande número de moléculas insaturadas de uma forma simples e direta. Por exemplo, a metátese de fechamento de anel (MFA) e a metátese cruzada (MC) são amplamente utilizadas na produção de fármacos e especialidades químicas (SANTOS, 2017).

Com relação especificamente a produção de propeno, a reação de metátese pode produzir C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> usando C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e butenos como matéria-prima, através de duas abordagens: (a) dimerização do bioetileno e depois reação com o bioetileno restante e (b) reação direta de bioetileno e biobuteno. Os processos de dimerização de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> já foi implementado no setor químico (por exemplo, AlphaButol por Axens-Rueil-Malmaison, França), operando sob condições relativamente amenas (ou seja, 0-100 °C) e sobre catalisadores metálicos, como Ti e Ni. Em processos de reação direta, (por exemplo, Olefin Conversion Technology-OCT da ABB Lummus Global), catalisadores homogêneos e heterogêneos foram empregados. Heterogêneo (por exemplo, tungstênio, molibdênio, ou óxidos de rênio, em alumina ou

sílica) é geralmente preferido a homogêneos, tais como complexos organometálicos. Os óxidos de tungstênio, suportados em sílica, foram utilizados no processo em temperaturas acima de 260 °C e 30-35 bar, atingindo mais de 90,0% de seletividade para C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, para 60,0% de conversão de buteno. Pré-tratamento da matéria-prima e maior acidez obtida usando suportes mais ácidos, aumentam a atividade catalítica em temperaturas mais baixas. Catalisadores de rênio exibiram seletividade de aproximadamente 100%, no entanto a desativação rápida requer regeneração contínua. Os catalisadores de molibdênio também foram utilizados em alguns processos industriais, produzindo α-olefinas através da oligomerização de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, seguida de metátese de olefinas (ZACHAROPOULOU, 2018). A Figura 18 apresenta uma reação de formação de propeno por Metátese.

**Figura 18 - Formação de propeno por metátese**



Fonte: (ZACHAROPOULOU, 2018)

### 5.2.3. Obtenção de Olefinas utilizando Processo Lebedev e Ostromyslensky

A conversão de etanol em butadieno é uma reação muito antiga na indústria química e teve seu interesse renovado no contexto das biorrefinarias. Os primeiros registros deste processo datam do início de século XX, enquanto se tornou um processo industrial entre os séculos 20-30. Desde então até o final da Segunda Guerra Mundial, a produção de butadieno a partir do etanol representou a principal via para a fabricação de borracha sintética, e os principais atores nesse campo eram, sem dúvida, a Rússia (ou seja, URSS) e a Estados Unidos (CHIEREGATO, 2016). Basicamente, fazia-se a conversão de biomassa em etanol a partir de processo fermentativo, e em seguida, o etanol era convertido no butadieno.

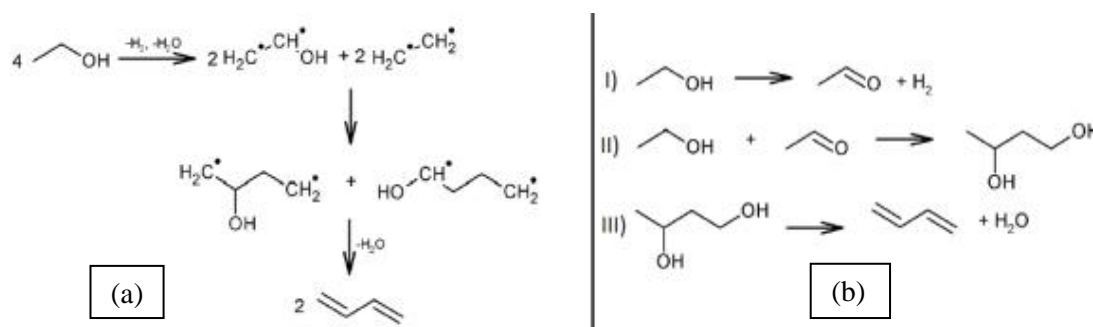
Dentro deste contexto, ainda na antiga União Soviética, um cientista chamado Sergei Lebedev propôs um processo em apenas uma etapa onde o etanol era convertido em butadieno sobre um catalisador misto ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com seletividade de 18%. Nos anos seguintes, foram reportados catalisadores com seletividades de até 70%, porém a composição foi mantida em segredo (SOUZA, 2016).

Junto a Ivan Ostromyslensky, Lebedev também propôs outros mecanismos para a formação de butadieno a partir de etanol. A primeira envolvia a reação do etanol com



acetaldeído para gerar butanodiol como intermediário, que seria desidratado a butadieno. O segundo se baseava na formação de radicais a partir do etanol, que em uma desidratação-condensação se transformavam em butadieno (CHIEREGATO, 2016). A Figura 19 apresenta os primeiros mecanismos propostos para a obtenção de butadieno a partir de etanol.

**Figura 19 - Mecanismos propostos para a formação de butadieno a partir de etanol: (a) Mecanismo de Lebedev e (b) mecanismo de Lebedev/ Ostromyslensky**



Fonte: CHIEREGATO, 2016.

Nos últimos anos, vários artigos e revisões foram publicados sobre os processos, com especial atenção para o Lebedev devido aos requisitos econômicos e de engenharia menos exigentes teoricamente necessários para uma síntese de grande porte (SOUZA, 2016). Dentre os catalisadores pesquisados, os que apresentaram maior destaque foram dois: catalisadores de alumina dopada e catalisadores de magnésia-sílica, como mostra Tabela 4.

**Tabela 4 - Principais catalisadores utilizados para obtenção de butadieno a partir de etanol pelo processo lebedev entre 1960 e 2000**

Ano	Autor	Catalisador	T (°C)	Seletividade (%)	Rendimento
1960-1970	Bhattacharyya et al.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZnO	425	-	55,8
1972	Niiyama et al.	MgO/SiO <sub>2</sub>	380	-	28
1981	1 Kitayama et al.	Sepiolitas/Mn	300	33,4	-
1985	Ohnishi et al.	MgO - SiO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> O	350	87	87
1988	Kvisle et al.	MgO/SiO <sub>2</sub> (0.83)	350	30	16
1995	Fripiat et al.	Sepiolitas - Ag e Al	280	9	6
1996	Kitayama et al.	NiO - MgO - SiO <sub>2</sub>	280	90	53

Fonte: SOUZA, 2016

No que diz respeito à abordagem em duas etapas de Ostromyslensky, as principais diferenças em relação ao Lebedev é obviamente a produção dos intermediários. O acetaldeído pode ser produzido a partir de etanol com ou sem oxigênio na reação, levando à água ou hidrogênio como um coproduto, respectivamente (CHIEREGATO, 2016). Também foram encontradas diversas pesquisas envolvendo a busca por catalisadores para o



processo, principalmente a etapa de produção do acetaldeído, mas quando comparamos ao processo Lebedev, podemos notar que são bem diferentes como mostra a Tabela 5.

**Tabela 5 - Catalisadores para conversão de etanol em acetaldeído**

Catalisador	T(°C)	Conversão de EtOH	Seletividade Acetaldeído (%)
0.2% Au – 0.2% Cu/SiO <sub>2</sub>	250	100	100
Au(6.7)/MCM-41	200	20	90
5% WO <sub>3</sub> – 95% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	280	48	98
5.75 wt% Cu	275	80	100
Au(4.9)/SBA-15	350	95	90–100
Au(5.8)/SBA-16			

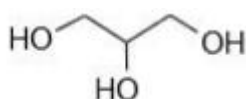
Fonte: CHIEREGATO, 2016.

Como podemos verificar acima, o processo Lebedev/ Ostromyslensky aparenta ser bem mais caro do que o processo de Lebedev não só pela questão de formação de intermediários, mas também os catalisadores empregados contém ouro na composição, o que garante que são mais caros que os catalisadores utilizados no processo Lebedev.

### 5.3. Produção de Olefinas a partir de Glicerol

O glicerol (propano-1,2,3-triol), também conhecido comercialmente como glicerina (composição maior que 95% de glicerol), é um composto orgânico que não possui cor ou cheiro, tem sabor adocicado e baixa toxicidade. É um líquido viscoso, completamente solúvel em água e álcool, pouco solúvel em éter e insolúvel em hidrocarbonetos (GUPTA e KUMAR, 2012). A Figura 20 apresenta a estrutura química do glicerol.

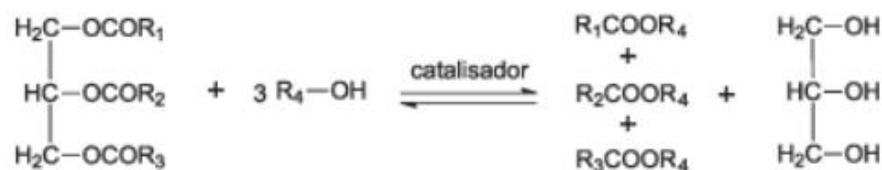
**Figura 20 - Estrutura química do glicerol**



O glicerol possui característica umectante, lubrificante, solvente, adoçante e conservante, o que propicia o seu uso em diversos setores produtivos. Por ter baixo custo, pode ser produzida via reações de fermentação, transesterificação e hidrogenólise, a partir de matérias-primas de biomassa. Dentre todas estas opções, a reação de transesterificação é a que vem gerando maior quantidade de glicerol nos últimos tempos, devido ao aumento da produção de biodiesel. Esta reação consiste na utilização de um triglicerídeo, por exemplo, óleos vegetais, com álcoois que podem ser obtidos conforme os processos descritos anteriormente. Além disso, esta reação é catalisada principalmente em meio básico

(GUPTA e KUMAR, 2012) e está representada na Figura 21.

**Figura 21 - Representação simplificada da reação de transesterificação**



Fonte: GERIS, 2007.

Observando a Figura 21, nota-se que o glicerol é um subproduto do processo de produção de biodiesel. Assim, diante do aumento da demanda de biodiesel e com isto o aumento da disponibilidade de glicerol no mercado, torna-se uma boa alternativa de matéria-prima para produção de olefinas.

Uma das etapas de produção de olefinas a partir de glicerol requer a remoção completa do oxigênio, o que é uma tarefa que demanda alto volume de hidrogênio e vem atraindo a atenção de muitos pesquisadores. Inicialmente usando catalisadores  $\text{WO}_3\text{-Cu} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , a 250 °C sob fluxo de hidrogênio (pressão atmosférica) chegaram a 47,4% de seletividade em  $\text{C}_3\text{H}_6$  para 100% de conversão de glicerol (GUPTA e KUMAR, 2012).

Devido à baixa seletividade obtida, surgiram pesquisas com catalisadores de Ir /  $\text{ZrO}_2$  e H-ZSM5, em duas etapas, para produzir seletivamente  $\text{C}_3\text{H}_6$  via hidrodesoxigenação em um reator de leito duplo fixo. Sobre as condições de reação otimizadas (ou seja, 250 °C e 1 bar de pressão de hidrogênio), a seletividade para  $\text{C}_3\text{H}_6$  atingiu 85,0%, para glicerol (ZACHAROPOULOU, 2018).

Foi explorada a conversão de glicerol, em um processo de fluxo contínuo, sobre catalisadores metálicos de Ni e Fe-Mo suportado em carvão ativado, obtendo altos valores de seletividade para  $\text{C}_3\text{H}_6$ , chegando em 100% de conversão de glicerol e 90,0% de seletividade para  $\text{C}_3\text{H}_6$  a 300°C. Mesmo com estes bons resultados, foram encontradas pesquisas envolvendo a utilização de outros catalisadores para o mesmo processo, como por exemplo zeólitos HZSM-5, zeólitos Pd /  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e Pt em  $\text{CeO}_2$ . (ZACHAROPOULOU, 2018).

Em todos os estudos acima, vários subprodutos foram detectados na fase gasosa, como por exemplo, dióxido de carbono, propano e etileno, como mostra a Tabela 6 (ZACHAROPOULOU, 2018).

Uma opção interessante que vem sendo levantada é a utilização de uma pequena parcela do glicerol para produção de hidrogênio a partir de reforma à vapor, e na sequencia este hidrogênio reagiria com a parcela restante do glicerol em um sistema de

hidrotratamento para gerar olefinas.

**Tabela 6 - Percentual de conversão de glicerol e seletividade na formação de propeno com diferentes catalisadores**

Catalisador	Conversão de Glicerol (%)	Seletividade para propeno (%)	Temperatura [°C]
Ir/ZrO <sub>2</sub> & HZSM-5-30	100.0	85.0	250
Fe-Mo/carvão	88.0	76.0	300
WO <sub>3</sub> -Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100.0	84.8	250
Fe/Mo	100.0	90.0	300

Fonte: ZACHAROPOULOU, 2018.

## 5.4. Produção de Insumos para Obtenção de Olefinas Utilizando Processo Térmico

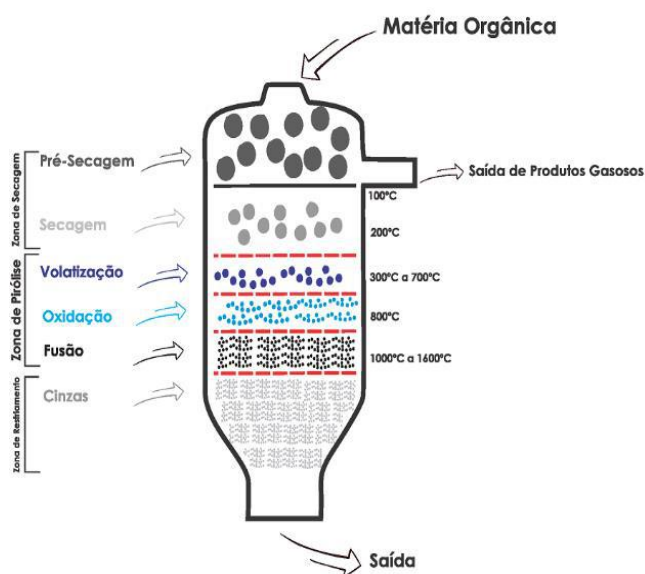
### 5.4.1. Processo de Pirólise

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica do material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou mesmo num ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de impedir a gaseificação intensiva do material orgânico (SILVA, 2019).

A pirólise se destaca, quando comparada com os tipos diferenciados de processos, por gerar produto com valores agregados que podem ser usados como fonte de combustíveis ou entre outros usos. O processo de pirólise produz combustíveis líquidos com alto rendimento. O óleo resultante da pirólise de biomassa, usualmente denominado de bio-óleo, é um combustível líquido renovável, que tem potencial para gerar diversas outras substâncias químicas e o principal produto obtido deste tipo de processamento (SILVA, 2019). Existem estudos que visam empregar o bio-óleo no sistema de craqueamento catalítico fluidizado para obtenção de vários produtos, entre eles as olefinas. Para produção de olefinas, os produtos gasosos gerados são muito importantes.

Neste processo também são produzidos gases como CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, hidrocarbonetos de baixa massa molar (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) e NH<sub>3</sub> em menores quantidades. O CO e o H<sub>2</sub> são os componentes do gás de síntese, que são utilizados com matéria-prima para produção de olefinas a partir de outros processos que serão citados posteriormente, enquanto que o metano e etano gerados vêm sendo tratados como substitutos do gás natural convencional, além de existir a possibilidade de utilização do etano num sistema de desidrogenação para produzir eteno, mas o principal entrave na sua utilização neste caso está na variação da composição do gás de pirólise, pois este depende do tipo de biomassa que está sendo inserida no reator (SANTOS, 2011). A Figura 22 apresenta um esquema de um reator de pirólise de biomassa.

**Figura 22- Diagrama esquemático do processo de pirólise da biomassa**



Fonte: SANTOS, 2011.

#### 5.4.2. Produção de Gás de Síntese

Olefinas também podem ser obtidos a partir do gás de síntese, cuja constituição é CO e H<sub>2</sub>. No entanto, este pode ser obtido da gaseificação da biomassa por um processo termoquímico que envolve a conversão de material carbonáceo, produzindo gás combustível, voláteis, carvão e cinza (RIBAS, 2016). Ocorre à reação do carbono com ar, oxigênio, vapor d'água, dióxido de carbono, ou uma mistura destes gases na temperatura mínima de 700 °C. A gaseificação ocorre em condições substequiométricas, com suprimento de oxigênio controlado (cerca de 35% do requerido para a combustão completa) (ARDILA, 2015).

A gaseificação é um processo que envolve ao menos duas etapas. Na primeira, denominada pirólise, os componentes dissociáveis e voláteis do combustível são vaporizados em temperaturas inferiores a 600 °C, em uma reação endotérmica. A pirólise é um processo de decomposição térmica em atmosfera inerte e com baixo tempo de contato e que envolve uma sequência de reações de desidratação e despolimerização dos carboidratos e da lignina (RAMOS, 2011), representada pela Equação 4.



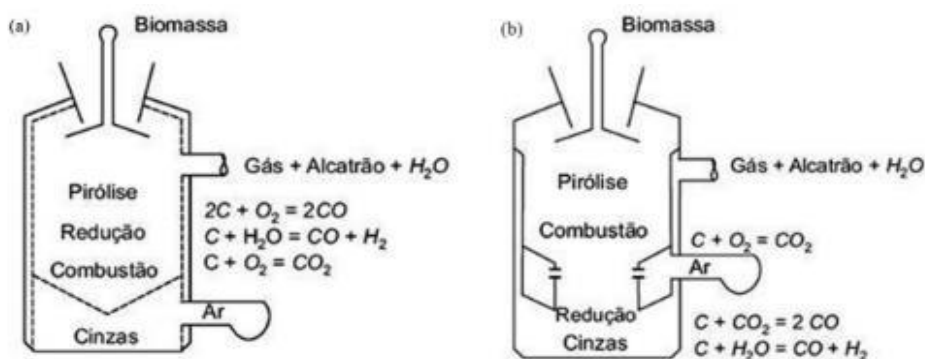
Na segunda etapa o bio-óleo pode ser gaseificado ( $T > 700$  °C) através de reações com ar e/ou vapor, gerando energia para a pirólise. A distribuição dos produtos na gaseificação da biomassa depende de algumas variáveis como tipo de biomassa (umidade,

poder calorífico), tipo de gaseificador, temperatura, pressão, tempo de residência, agente gaseificante (ar, vapor) e catalisador. Quando o objetivo é produzir gás de síntese ( $H_2 + CO$ ), as condições que favorecem o equilíbrio termodinâmico são altas temperaturas e baixas pressões, reciclo de carbono e  $CO_2$  (ARDILA, 2015).

Diferentes gaseificadores podem ser empregados no processo de gaseificação de biomassa, incluindo os de leito fixo e fluidizado. Os gaseificadores apresentam grandes diferenças de capacidade de produção, temperatura, pressão, diferenças em relação ao sentido dos fluxos de ar e de alimentação, dentre outros. A seleção do tipo de gaseificador é determinada por diferentes fatores, como capacidade do reator e tipo de biomassa a ser processada (RAMOS, 2011).

Os gaseificadores de leito fixo são simples e adequados para pequenas unidades. Esses gaseificadores se classificam em contracorrente e paralelos, segundo as diferentes maneiras com que as etapas de gaseificação podem ocorrer (EICHLER, 2015). A Figura 23 apresenta um esquema do processo de gaseificação de biomassa em gaseificadores de leito fixo.

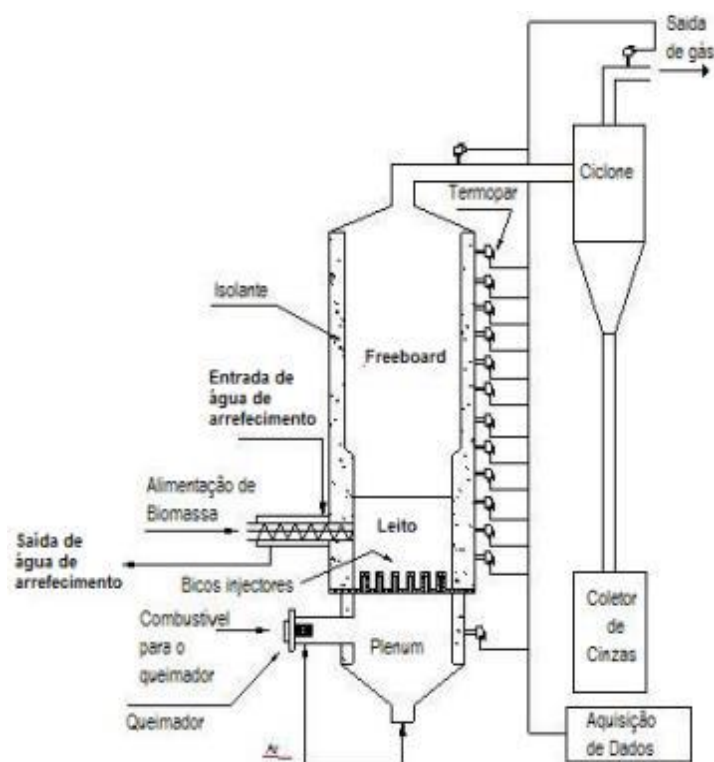
**Figura 23 - Diagrama esquemático do processo de gaseificação de biomassa em um gaseificador contracorrente (a) e em paralelo (b)**



Fonte: RAMOS, 2011.

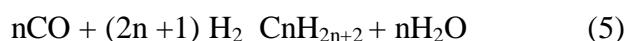
Nos gaseificadores de leito fluidizado emprega-se um material como meio fluidizante, que arrasta consigo a biomassa, aumentando o contato desta com o elemento oxidante e, conseqüentemente, aumentando as taxas de reação. Neste tipo de equipamento utiliza-se um elemento (como a areia) como leito no qual será aquecido e mantido em suspensão (fluidizado) por um fluido que pode ser o ar. A biomassa é introduzida no leito e entra em combustão quando contacta, a alta temperatura, com as partículas que o constituem (EICHLER, 2015). A Figura 24 apresenta um esquema de um processo de gaseificação de biomassa em um reator de leito fluidizado.

**Figura 24 - Diagrama esquemático do processo de gaseificação de biomassa em um gaseificador leito fluidizado**



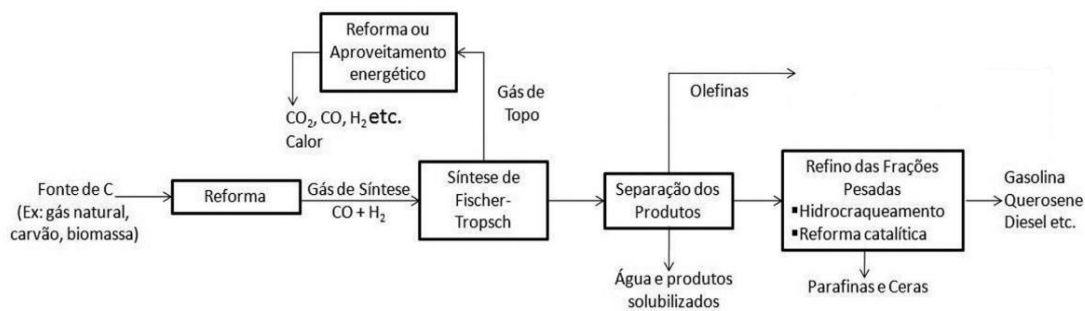
Fonte: QUEIRÓS, 2009

Os produtos de gás de síntese são utilizados como matéria-prima para produção de olefinas por síntese de Fischer-Tropsch. Este processo se baseia em uma reação de “polimerização” do monóxido de carbono na qual o gás de síntese reage de um catalisador para produção de hidrocarbonetos e produtos oxigenados. Conforme a Equação 5, que é uma representação simplificada do processo (RAMOS, 2011):



Atualmente existem duas opções bem definidas: o processo SFT a baixas temperaturas e a altas temperaturas, sendo o segundo empregados para produção de  $\alpha$ -olefinas, além de gasolina. A Figura 25 apresenta um fluxograma simplificado das etapas de conversão de matéria-prima orgânica em olefinas e combustíveis líquidos utilizando a SFT. Como apontado na Figura 25, a biomassa é uma matéria-prima possível de ser convertida em olefinas por essa rota.

**Figura 25 - Fluxograma simplificado do processamento de matéria-prima orgânica para obtenção de olefinas e combustíveis líquidos**



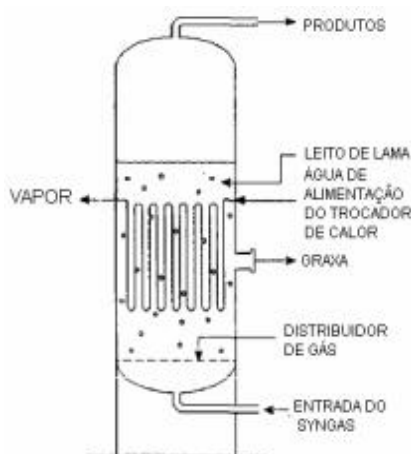
Fonte: RAMOS, 2011.

Os reatores empregados nesta tecnologia são multifásicos, também conhecidos como reatores multipropósitos, pois duas ou mais fases são necessárias para conduzir a reação. A maioria dos reatores multifásicos para a SFT envolve fase gasosa e líquida, que estão em contato com um sólido (catalisador) (RAMOS, 2011).

Os dois principais tipos de reatores multifásicos discutidos serão: reatores de leito de lama (slurry beds), de leito fluidizado (fluidized beds), os quais têm sido largamente utilizados na SFT.

O reator de leito de lama é um reator de escoamento multifásico no qual o reagente gasoso é borbulhado através de uma solução contendo as partículas de catalisador sólido (ISENMANN, 2018), como mostra a Figura 26. Estes reatores são frequentemente usados como reatores contínuos, semicontínuos ou batelada. São bastante flexíveis e são largamente empregados em processos industriais, notadamente na condução de reações de hidrogenação e em aplicações biotecnológicas. Na indústria da química fina são particularmente empregados em processos fermentativos (FARIAS, 2007).

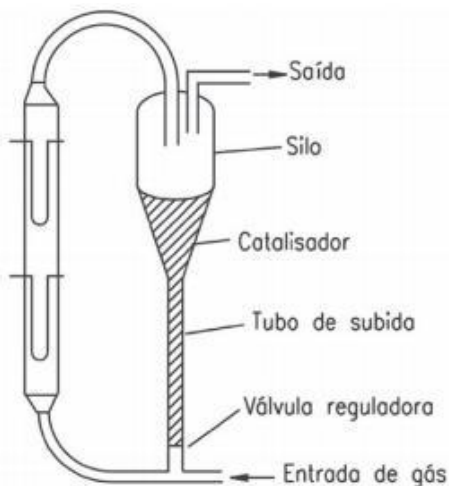
**Figura 26 - Reator de leito de lama utilizado na SFT**



Fonte: FARIAS, 2007.

O reator de leito fluidizado para a SFT é composto por um sistema com duas fases, uma sólida e uma gasosa, como mostra a Figura 27. Neste tipo de reator não se tem a fase líquida, assim o sistema pode conduzir a uma aglomeração sólida e ocorrer a perda da fase fluida (FARIAS, 2007).

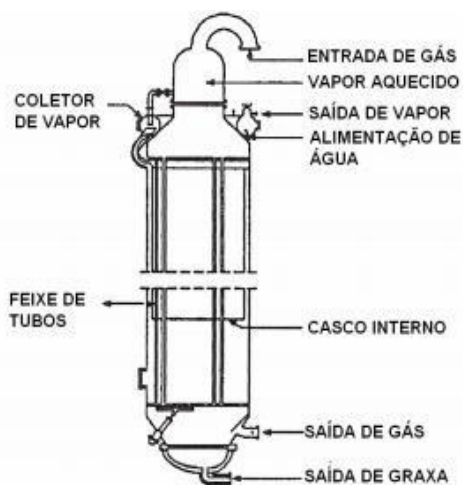
**Figura 27 - Reator de leito fluidizado utilizado na SFT**



Fonte: FARIAS, 2007.

A natureza exotérmica da SFT combinada com a alta atividade dos catalisadores de cobalto provoca uma mudança de temperatura no reator de crucial importância, podendo causar a desativação do catalisador. No caso do reator de leito fixo tubular, isto se torna fundamental devido ao perfil de temperatura dentro do tubo. Esta limitação pode ser controlada ajustando a estabilidade entre o diâmetro do tubo e o uso de resfriamento, assim como a reciclagem do catalisador (FARIAS, 2007). A Figura 28 apresenta um esquema no reator de leito fixo para a SFT.

**Figura 28 - Reator de leito fixo utilizado na SFT**



Fonte: FARIAS, 2007.

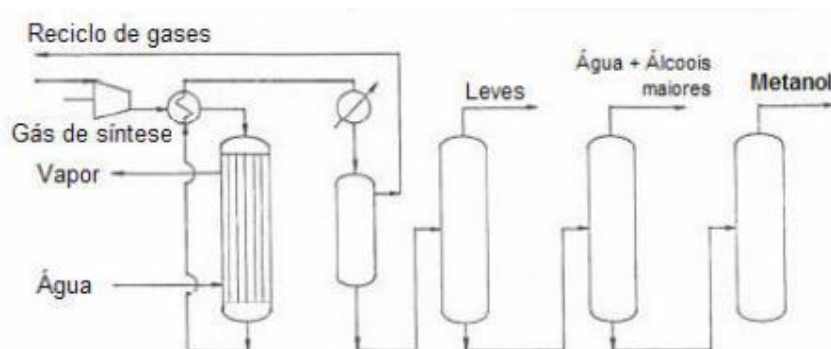


Comparado ao carvão, a biomassa possui muito menos enxofre, mas apresenta desafios operacionais como a facilidade de condensar nas tubulações, filtros e caldeiras. Desta forma, é imprescindível uma estratégia de controle correta e bem feita de acordo com a composição da biomassa. A oxidação parcial é uma alternativa atrativa, mas os desafios técnicos para produção em larga escala estão longe de serem resolvidos (RIBEIRO, 2017).

#### 5.4.2.1. Produção de Metanol

O gás de síntese produzido a partir de biomassa pode ainda ser purificado e utilizado para a síntese do metanol. A Figura 29 apresenta um fluxograma do processo de conversão de gás de síntese em metanol.

Figura 29 - Fluxograma do processo de produção de metanol a partir de gás de síntese



Fonte: RIBEIRO, 2017

O metanol é produzido num conversor na presença de catalisador a base de Cu-Zn-Cr, a 50-100 bar (49 – 99 atm) e temperatura na faixa de 250°-260°C, de acordo com a Equação 6.



A razão estequiométrica de hidrogênio / monóxido de carbono no gás de síntese é ajustada para 2:1. O rendimento de metanol obtido é de 61%. Os equipamentos utilizados incluem um reator, separador e três colunas de destilação.

A partir deste ponto temos a conversão de metanol para olefinas (MTO) utilizando catalisadores zeolíticos (ARAÚJO, 2016). Neste processo, o metanol é convertido primeiramente em dimetiléter (DME) e a mistura em equilíbrio de metanol, DME e água são então convertidas a olefinas leves. Se esta reação não for interrompida, pode gerar olefinas mais pesadas, n/iso parafinas, aromáticos e naftênicos. Existem duas tecnologias principais desenvolvidas: o processo UOP/HYDRO MTO e o processo de Luigi (PACHECO, 2011), ambas serão descritas no presente trabalho.

Existem plantas de MTO em operação no mundo, como é o caso da empresa

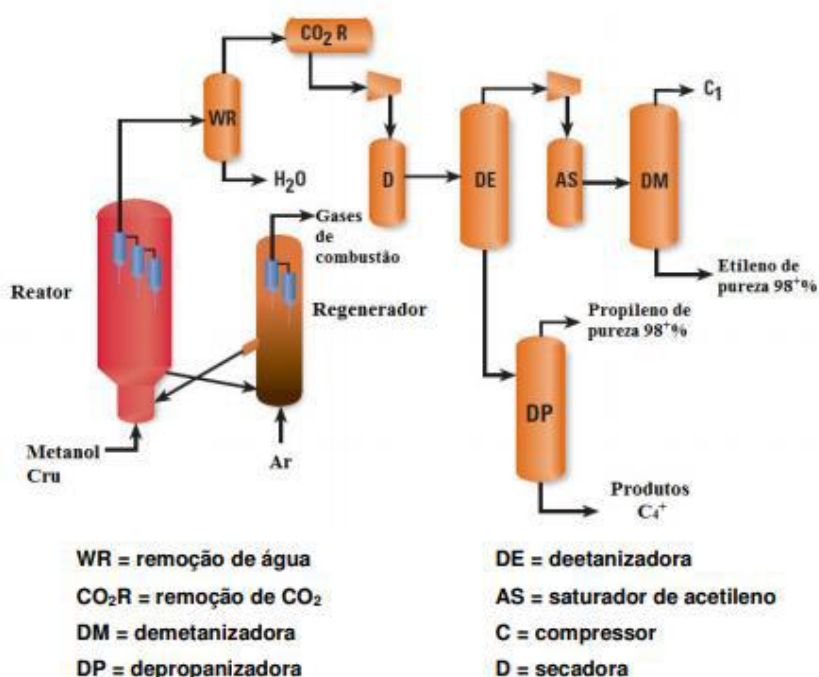
Honeywell que inaugurou a poucos anos uma planta na China, mas a grande questão é que não utilizam fontes renováveis como insumo.

## 5.5. Obtenção de Olefinas a partir de Insumos Obtidas por Processo Térmico

### 5.5.1 Processo UOP/HYDRO MTO

No processo UOP/HYDROMTO o metanol, que foi obtido a partir da gaseificação de biomassa seguida da SFT, é convertido em olefinas leves (eteno e propeno), podendo produzir uma larga faixa de proporção propeno/eteno, dependendo das condições operacionais utilizadas. O processo emprega um reator de leito fluidizado, que permite o movimento contínuo de uma porção usada do catalisador para um vaso de regeneração para remoção de depósitos de coque através da queima com ar. Dessa forma, a atividade do catalisador e a distribuição de produtos podem ser mantidas constantes no processo MTO. A conversão é quase que completa e o rendimento em eteno e propeno de cerca de 80% (PACHECO, 2011). A Figura 30 apresenta um fluxograma do processo MTO UPO/Hydro.

Figura 30 - Fluxograma simplificado do processo MTO UOP/Hydro



Fonte: PACHECO,2011.

O catalisador utilizado neste processo é o SAPO-34 (silicato-alumino-fosfatos) e o modo operacional do processo pode ser ajustado de acordo com a demanda do mercado pela mudança da severidade de operação do reator (NETO, 2009), assim, o processo pode ser ajustado para que gere maior rendimento de eteno ou propeno, como podemos ver na Tabela 7.

**Tabela 7 - Rendimento do processo MTO UOP/Hydro com a variação do modo de operação**

Produtos	Modo alto eteno	Modo alto propeno
Eteno	0,57	0,43
Propeno	0,43	0,57
C4=+	0,19	0,28
Razão C3=/C2=	0,77	1,33

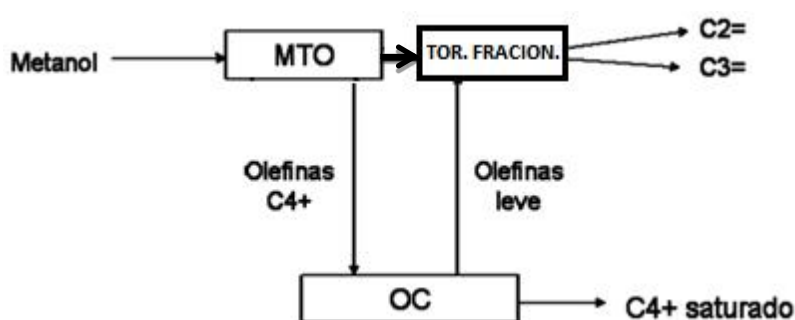
Fonte: PACHECO,2011.

No processo UOP/Hydro MTO também são obtidas frações de olefinas C4+ que podem ser observadas na despropanizadora. Existe um processo, apresentado em 2000 pela Atofina/UOP, que aproveita essa fração como carga para um craqueador de olefinas (Olefin cracking – OC), visando aumentar o rendimento de eteno e propeno no processo caso haja necessidades de produção dos mesmos (NETO, 2009).

O reator responsável por esta transformação opera em temperaturas de 500-600°C e pressões de 1-5 bar. Há conversão de 80- 90% das olefinas C4+ e a principal vantagem deste processo é que os produtos formados são de alta pureza (em torno de 90%), fator que facilita a purificação para atender as especificações (NETO, 2009).

No craqueamento de olefinas utiliza-se um reator de leito fixo, com catalisador à base de zeólitas, com alta acidez e tamanho de poro grande (ARAÚJO, 2016). Há regeneração contínua do catalisador devido à existência permanente de um reator em reserva. A Figura 31 apresenta um esquema do acoplamento do processo OC ao processo MTO.

**Figura 31 - Representação simplificada da implementação do craqueamento de olefinas no processo MTO**



Fonte: NETO, 2009.

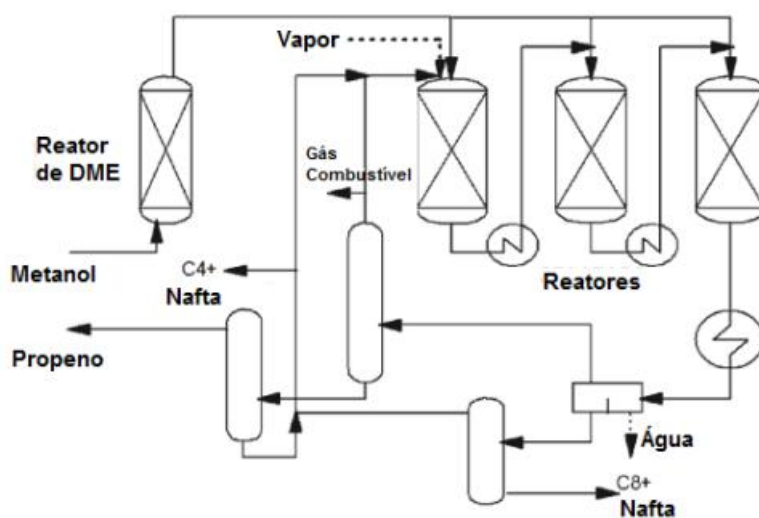
### 5.5.2 Processo Lurgi

O processo Lurgi é denominado de MTP (metanol-a-propeno), visto que produz somente propeno a partir de metanol que foi obtido a partir de gás de síntese proveniente da gaseificação de biomassa. (PACHECO, 2011).

Na rota metanol para propeno, o metanol é inicialmente convertido em DME e água,

no pré-reator de DME. O DME segue, então, para os reatores de MTP, que são de leito fixo, com catalisador a base de zeólitas. O efluente do reator MTP é resfriado e separado em uma corrente gasosa, uma líquida orgânica e água. Não há produção de eteno. Após compressão dos gases, traços de água, CO<sub>2</sub> e DME são retirados e o propeno já se encontra em grau químico, ou seja, com 97% de pureza. A grande quantidade de água produzida pode ser utilizada no processo em irrigação ou transformada em água potável por tratamento de custo elevado. A natural deposição de coque sobre o catalisador é fundamental na síntese de olefinas, pois evita a ocorrência de reações laterais indesejáveis. Há três reatores, dois estão sempre operando, enquanto um está em regeneração do catalisador ou inoperante. Após um ciclo de 600-700 horas de operação, o catalisador deve ser regenerado, com a queima do coque por injeção de mistura de ar (PACHECO, 2011). A Figura 32 apresenta um esquema do Processo Lurgi.

**Figura 32 – Esquema do processo Lurgi**



Fonte: PACHECO, 2011.

### 5.5.3. Acoplamento Oxidativo de Metano (OCM):

O acoplamento oxidativo do metano é uma das mais importantes rotas de conversão direta do gás natural a compostos químicos, como por exemplo, as olefinas. Entretanto, a utilização de biomassa no processo de pirólise também gera metano, como já foi citado anteriormente, e com isto este metano pode ser convertido em olefinas a partir do processo OCM (CIBIO, 2018). Além disso, a utilização de sistema de biodigestores para produção de biogás, que é composto principalmente de metano (55-70%), a partir da decomposição anaeróbica de biomassa, também é uma grande opção para a mesma finalidade (CIBIO, 2018).

Na reação de acoplamento oxidativo,  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  reagem sobre um catalisador em temperaturas elevadas formando etano, que posteriormente pode ser desidrogenado a eteno. Para que a reação de acoplamento oxidativo ocorra, é necessária uma elevada energia. Na presença de catalisadores, esta reação ocorre na faixa de temperatura entre 950-1100 K. Esta faixa de temperatura elevada utilizada para a reação diminui a seletividade a hidrocarbonetos C2 e pode levar à desativação do catalisador. A dificuldade na obtenção de boas seletividades está ligada ao fato de, sob as condições de reação, os produtos formados (C2, C3) serem mais reativos que o próprio reagente e poderem sofrer oxidação a monóxido ou dióxido de carbono na fase gasosa ou na superfície do catalisador (MUNIZ, 2007).

Não é possível afirmar que os mecanismos das várias reações que ocorrem no acoplamento oxidativo de metano sejam conhecidos em toda sua extensão. Alguns fatos, no entanto, são conhecidos sobre o acoplamento oxidativo de metano. Por exemplo, óxidos básicos favorecem a formação de hidrocarbonetos C2, ao passo que óxidos ácidos favorecem a oxidação total do metano, levando a óxido de carbono e água. No entanto, como a temperatura de reação é alta, os catalisadores normalmente estudados para essa reação desativam rapidamente, seja por sinterização seja por sublimação da fase ativa (AMGHIZAR, 2017).

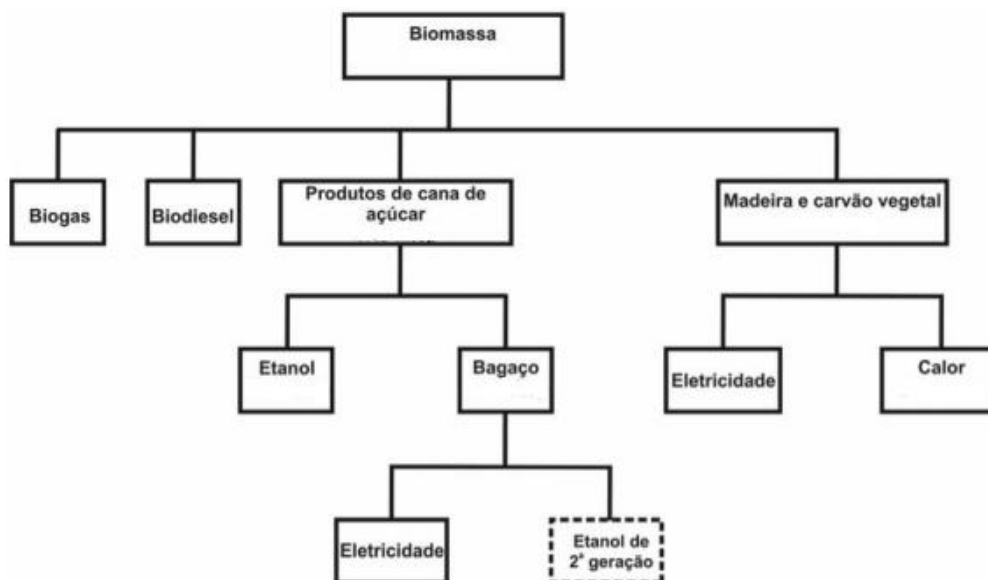
Segundo pesquisas, vários tipos de catalisadores, como  $\text{La}_2\text{O}_3$  dopado com metais alcalinos terrosos (Sr, Mg e Ca), Li com MgO, Mn /  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  /  $\text{SiO}_2$ , foram utilizados visando melhorar o rendimento da reação. Outras pesquisas voltaram sua atenção para os catalisadores que melhorem o desempenho em temperaturas mais baixas. Além disso, verificou-se que não apenas a composição do metal influencia a atividade do catalisador, mas o tamanho de partícula e morfologia também. Em catalisadores nanoestruturados (nanofibras, nanofios e nanotubos), o metano pode ser ativado a temperaturas mais baixas e ter melhores rendimentos em comparação com a forma de pó (MUNIZ, 2007).

Embora seja um processo conhecido, encontrar um catalisador viável com o desempenho necessário ainda é um fator crucial segundo os pesquisadores. Além disso, os baixos rendimentos de etileno e as condições dos equipamentos para suportarem esta temperatura da reação precisam ser levados em conta para que este processo possa ser considerado para a produção de etileno e olefinas superiores e maiores escalas (AMGHIZAR, 2017).

## 5.6. Considerações Finais

Dentro do cenário brasileiro, a utilização de biomassa tem como foco principal a produção de combustíveis, tanto biodiesel quanto etanol, como podemos ver na Figura 33.

Figura 33 - Principais rotas de utilização de biomassa no Brasil



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

Contudo, mesmo com este direcionamento tradicional, utilizar esta biomassa para geração de olefinas deve ser tratado com uma grande alternativa devido à alta demanda por químicos e o maior valor agregado destes frente aos combustíveis.

Dentre os processos citados no presente estudo, o processo fermentativo é o mais consolidado no Brasil, porque é através dele que ocorre a produção do etanol. Atualmente, o Brasil tem mais de 400 usinas de produção espalhadas por quase todos os estados do país, com capacidade para gerar mais de 30 bilhões de litros de etanol ao ano (NOVA CANA, 2020).

Sendo assim, o insumo de origem renovável mais abundante atualmente no Brasil para a obtenção de olefinas é o etanol. Contudo, a sua utilização para tal finalidade é conflitante com outras necessidades do mercado brasileiro, principalmente nos combustíveis, onde o álcool é utilizado tanto diretamente nos motores do tipo ciclo Otto (etanol hidratado) quando misturado à gasolina (etanol anidro), principalmente para diminuir a emissão de poluentes (ANP, 2019). Como o próprio governo tem dado incentivos para utilização do etanol como combustível durante os anos, desde o Proálcool até as medidas provisórias que têm aumentando o percentual de álcool na gasolina, sua

aplicação em outro propósito torna-se complicada. Um ponto interessante que pode influenciar nesta questão mais a frente é que nos últimos anos o país tem aumentado consideravelmente a importação de gasolina. Segundo a ANP, em 2019, foram importados 4,4 bilhões de litros de janeiro a novembro, um crescimento de 71,4% quando comparado a 2018. Esta tendência pode afetar o mercado de várias formas, principalmente nos preços, pois as próprias oscilações de valor da gasolina afetam diretamente a comercialização do etanol, então é mais um fator que deve ser considerado. Caso o preço do etanol nos postos reduza de forma a diminuir o lucro das empresas produtoras, utilizá-lo na geração de outros produtos de bom valor agregado é uma possibilidade.

Outro ponto que tem relação o processo fermentativo no Brasil é a "competição" interna na própria planta com o açúcar que é gerado durante o processo. Muitas plantas acabam promovendo variações em virtude de demanda ou oscilação de preços, como por exemplo, no caso de uma redução no valor de mercado do etanol e um aumento nos preços do açúcar. Variações dentro da própria unidade de produção podem ser feitas visando aumentar a geração de açúcar em detrimento a produção do álcool, isto pode ser mais uma variável que deve ser levada em consideração quando pensamos na utilização do etanol como insumo para produção de olefinas.

Outra opção interessante é o processo fermentativo Acetona/Butanol/Etanol, ou processo ABE, citado durante o trabalho. Este processo vem sendo tratado como alternativa para tratamento de diversos resíduos industriais desde o bagaço de diversos insumos até a vinhaça, passando por outras alternativas de biomassa, e o fato de utilizar maquinários muito semelhantes aos utilizados na fermentação alcoólica tradicional facilitaria a implementação deste processo no país (PEREIRA, 2016). Além disso, é um processo que gera ao mesmo tempo etanol e butanol e ambos são insumos para produção de olefinas, torna-se um caminho interessante a ser explorado.

O Brasil já possui plantas para produção de butanol a partir de biomassa. Estas empresas foram instaladas há poucos anos no país, mas conseguem gerar em torno de 379 litros por tonelada de biobutanol (AGEITEC, 2019), o que reduz a dependência por importações deste produto, além da utilização como insumo na produção de olefinas ser uma possibilidade lucrativa.

No caso dos processos que utilizam insumos renováveis obtidos por via fermentativa, como o etanol e o butanol, a desidratação é um processo muito consolidado quando comparado aos demais (Metátese, Processo Lebedev e Ostromyslensky). No

cenário brasileiro essa alternativa se faz ainda mais atraente visto que a Braskem, empresa brasileira, tem uma tecnologia comercial e possuiu plantas de desidratação de etanol, para produção de eteno que é empregada posteriormente na produção de polímeros.

No Brasil, temos ainda 58 usinas de produção de biodiesel funcionando hoje (BIODIESELBR, 2020), que geram como subproduto a glicerina que pode ser utilizada para produzir olefinas. Com produção estimada em mais de 6 bilhões de litros por ano de biodiesel, a quantidade de glicerol gerada é bem relevante, e por este motivo pesquisas envolvendo o uso deste insumo tem crescido tanto nos últimos anos. Sendo assim, no cenário brasileiro a glicerina se mostra um insumo promissor para a obtenção de olefinas uma vez que esta tem sido gerada em quantidades elevadas e ainda não se tem uma destinação consolidada. Contudo, a glicerina bruta obtida vem com grau de pureza em torno de 50-55%, devido à presença de sais, álcool, sabões, ácidos graxos, compostos oleosos e alcalinos (ABQ, 2018), tornando-se necessárias etapas de purificação para que seja utilizada em processos catalíticos. Já existem plantas que efetuam esta purificação no Brasil, chegando a gerar mais de 100 mil toneladas ao ano de glicerol purificado, e mesmo ele ficando com o valor 2,5 vezes mais alto devido a está processo, utilizá-lo para produção de olefinas ainda é uma alternativa vantajosa.

As linhas de pesquisa atuais visam muito também a etapa de retirada do oxigênio da molécula, que é uma etapa que demanda gás hidrogênio em grande quantidade. Além disso, estudos em cima de temperaturas de processo e tempo de residência são cruciais para determinar a estrutura de produção como um todo e análises financeiras posteriores, pois a relação custo benefício tem que ser bom para fazer valer investimentos.

Os processos de pirólise e gaseificação de biomassa não são tão populares no Brasil quando comparado aos processos fermentativos, mas já existem algumas empresas voltadas para este tipo de processo como Bioware, que trabalha tanto com empresas de grande porte no país quanto com centro de pesquisa, que utilizam os produtos formados principalmente na geração de energia. Além desta possibilidade, essas tecnologias podem ser utilizadas para promover reciclagem ou reaproveitamento de resíduos que foram descartados, reduzindo custos.

Embora os processos que utilizam insumos renováveis obtidos por via térmica também são bastante conhecidos, seriam necessários incentivos na área visando ampliar a utilização destes processos no Brasil para além da geração de energia dentro de usinas, mas visando outras possibilidades, e é neste ponto que a produção de olefinas pode ser



encaixada como alternativa.

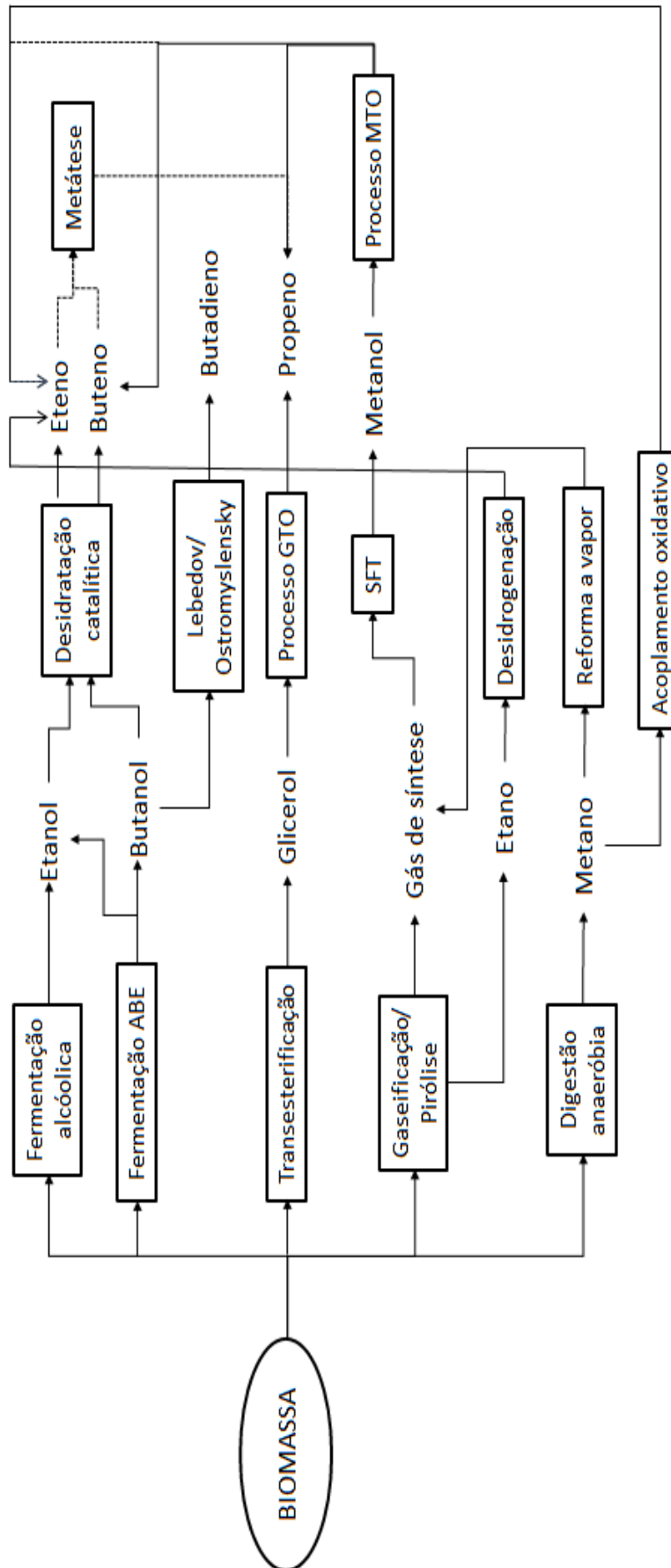
Outra possibilidade que tem crescido com muita força no país é o processo de digestão anaeróbia de biomassa. Este processo é considerado uma opção viável para o tratamento biológico dos resíduos agroindustriais, pois demandam pequena área e são de construção simples, além de permitir a redução do potencial poluidor (BNDES, 2018).

Um biodigestor é uma câmara fechada, que não permite a entrada de ar, onde a biomassa (resíduos) sofre a digestão por microrganismos anaeróbios, produzindo uma mistura gasosa predominantemente composta por metano e dióxido de carbono (BNDES, 2018). Além da questão do tratamento de resíduos, o metano gerado pode ser empregado na geração de energia elétrica, promovendo redução de custos para empresas.

Seguindo nesta linha de utilização do metano, a produção de olefina a partir deste insumo pode ser uma grande opção frente ao crescimento do uso da digestão anaeróbia de biomassa.

A Figura 34 apresenta um resumo das principais rotas de conversão de biomassa em olefinas mapeadas no presente estudo.

Figura 34 - Principais rotas de conversão de biomassa para olefinas.



## 6. CONCLUSÕES

Os processos de geração de olefinas a partir de matérias-primas renováveis têm como pontos fundamentais a conversão da biomassa em determinados produtos e a posterior conversão destes em olefinas, não existindo processos que sejam capazes de converter a biomassa diretamente a olefinas.

Pode-se concluir que os processos tradicionais de produção de olefinas estão bastante consolidados, entretanto, como o país tem grande capacidade de produção de alguns insumos renováveis citados neste trabalho, tanto utilizando processos fermentativos quanto a partir da transesterificação, a produção de olefinas utilizando esses insumos renováveis pode ser considerada uma alternativa interessante para gerar produtos de maior valor agregado, principalmente para o caso da glicerina que é obtida no processo de produção de biodiesel. Como a glicerina ainda não possui uma destinação, sua utilização para produzir olefinas é uma excelente alternativa.

Algumas pesquisas hoje estão voltadas para busca de catalisadores que consigam melhorar a seletividade dos processos e elevar a eficiência dos processos de obtenção de olefinas, como no caso do processo de Métatase, do processo Lebedev e Ostromyslensky, do processo GTO e do processo OCM. Contudo, é importante levar em consideração os custos desses catalisadores e o impacto ambiental causado pelos mesmos, além é claro, da questão de segurança do operador que estará envolvido nas atividades industriais.

Embora existam alternativas bastante promissoras para obtenção de olefinas a partir de biomassa, torna-se necessário continuar as pesquisas em cima do melhoramento dos processos e dos catalisadores para tornar a obtenção de olefinas a partir de biomassa mais viável economicamente.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABB APPLICATION NOTE. **Model Based Severity Control for Olefins Plants**. PA Division, Oil Gas & Petrochemicals, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA (ABQ). **Caracterização da Glicerina obtida na Transesterificação do Óleo de Soja Refinado**. Disponível em <<http://www.abq.org.br/cbq/2018/trabalhos/9/1241-23626.html>>. Acesso em 03 fev 2020.

ABIQUIM. **Indústria Química como Alavanca do Brasil**. Disponível em <<https://abiquim-files-payer.s3-us-west-2.amazonaws.com/uploads/apresentacoes/FernandoMusa-ENAIQ2018.pdf>>. Acesso em 02 fev 2020.

AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA (AGEITEC). **Árvore do Conhecimento: Cana-de-Açúcar**, jun. 2015. Disponível em <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/index.html>>. Acesso em 5 out 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Etanol**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/etanol>>. Acesso em 03 fev 2020.

AMGHIZAR, Ismaël; VANDEWALLE, Laurien A; VAN GEEM, Kevin; MARIN, Guy B. **New Trends in Olefin Production**. Engineering, p. 171–178. 2017.

ARAÚJO, Pedro Maia. **Efeitos da Adição de Promotores à Zeólita ZSM-5 na Conversão de Metanol a Olefinas Leves**. 2016. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2016.

ARDILA, Yurany Camacho, **Gaseificação da Biomassa para a Produção de Gás de Síntese e Posterior Fermentação para Bioetanol: Modelagem e Simulação do Processo**. 2015. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. 2015.

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO (BNDES). **Etanol 2G: Inovação em Biocombustíveis**, dez. 2016. Disponível em: <<https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/conhecimento/noticias/noticia/etanol-2g-inovacao-biocombustiveis>>. Acesso em 5 out 2019.

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO (BNDES). **Biogás de Resíduos Agroindustriais: Panorama e Perspectivas** Disponível em: <[https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/15384/1/BS47\\_\\_Biogas\\_\\_FEC HADO.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/15384/1/BS47__Biogas__FEC HADO.pdf)>. Acesso em 3 fev 2020.

BIODIESELBR. **As usinas de Biodiesel do Brasil**. Disponível em: <[https://www.biodieselbr.com/usinas\\_brasil](https://www.biodieselbr.com/usinas_brasil)>. Acesso em 25 Jan 2020.

BRASIL, N. Indio do, ARAÚJO, Maria. A. Santos, SOUSA, Elisabeth C. Molina de.

**Processamento de Petróleo e Gás.** Rio de Janeiro, Editora LTC, 2012.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Plano Nacional de Energia 2030.** Colaboração Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Brasília, 2007.

CHIEREGATO, Alessandro. OCHOA, Juliana V. CAVANI, Fabrizio. **Olefins from Biomass.** Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 1ª ed. 2016.

CINELLI, Bernardo Alves. **Produção de Etanol a Partir da Fermentação Simultânea à Hidrólise do Amido Granular de Resíduo Agroindustrial.** 2012. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.

CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOMASSA (CIBIO). **Congresso Internacional de Biomassa,** 3ª. ed. - Curitiba, PR, Brasil: Grupo FRG, 2018.

EICHLER, Paulo, SANTOS, Fernando, TOLEDO, Marcilio, ZERBINI, Patrícia, SCHIMITZ, Guilherme, ALVES, Camila, REIS, Lúcias, GOMES, Fernando, **Produção do Biometanol Via Gaseificação de Biomassa Lignocelulósica,** Sociedade Brasileira de Química. Química Nova. Vol. 38, No. 6, 828-835, 2015.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Panorama do Refino e Petroquímica no Brasil,** nov. 2018. Disponível em <[http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-/topico-412/NT%20Refino%20e%20Petroqu%C3%ADmica\\_2018.11.01.pdf](http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-/topico-412/NT%20Refino%20e%20Petroqu%C3%ADmica_2018.11.01.pdf)> Acesso em 17 nov 2019.

FARIAS, Francisco E. Mesquita. **Produção de Hidrocarbonetos Através da Síntese de Fischer-Tropsch Utilizando Catalisadores de Fe/K.** 2007. Tese (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará. 2007.

GROSSI, Elton Carlos. **Produção de Etanol de Segunda Geração a Partir de um Derivado de Celulose.** 2015. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade de Brasília. 2015.

GUPTA, M.; KUMAR, N. **Scope and Opportunities of Using Glycerol as an Energy Dource.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, n. 7, p. 4551-4556, 2012.

ISENMANN, Armin Franz. **Reatores e Reações Químicas em Escala Industrial.** Timóteo: 1ª Edição. CEFET-MG. 2018.

LEITE, Luiz Fernando. **Olefinas Leves: Tecnologia, Mercado e Aspectos Econômicos.** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2013. 196 p.

MANOCHIO, Carolina. **Produção de Bioetanol de Cana-de-Açúcar, Milho e Beterraba: Uma Comparação dos Indicadores Tecnológicos, Ambientais e Econômicos.** 2014. Projeto Final (Graduação) – Graduação em Engenharia Química.

Universidade Federal de Alfenas. 2014.

MUNIZ, F. Carvalho. **Acoplamento Oxidativo do Metano**. Tese (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2007.

NETO, Ernesto P. de Lima. **Perspectivas de Reestruturação das Indústrias da Química e da Energia: A via metanol**. 2009. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009.

NOVA CANA. **As usinas de Açúcar e Etanol do Brasil**. Disponível em: <[https://www.novacana.com/usinas\\_brasil](https://www.novacana.com/usinas_brasil)>. Acesso em 25 Jan 2020.

PACHECO, Carolina de Melo Alves. **Síntese de Olefinas Leves a Partir de Metanol Empregando Peneiras Moleculares**. 2011. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2011.

PEREIRA, E. Lopes, NEVES, T. Cardoso. **Produção Biotecnológica de Butanol**. Universidade Federal de Viçosa. 2016.

PERRONE, Otto Vicente. **A Indústria Petroquímica no Brasil**. Rio de Janeiro, Interciência, 2010.

QUEIRÓS, A. I. da Silva B. Magalhães. **Produção de Metanol a partir de Biomassa Vegetal: Um novo Processo Integrado**. Tese (Mestrado). Programa de Mestrado Integrado em Engenharia Química da Universidade do Porto. Universidade do Porto, 2009.

RAMOS, André L. Dantas, MARQUES, José J., SANTOS, Vagner, FREITAS, Lisiane dos S., SANTOS, Rosanne G. V. de Melo. SOUZA, Mariana de M. V. M. **Atual Estágio de Desenvolvimento da Tecnologia GTL e Perspectivas para o Brasil**. Sociedade Brasileira de Química. Química Nova. Vol. 34, No. 10, p. 1704-1716, 2011.

RIBAS, Vinicius Eduardo, **Estudo da Utilização de Concentradores Solares para o Process de Gaseificação de Biomassa – Concepção de um Reator Químico Solar**. 2016. Tese (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade de São Paulo. 2016.

RIBEIRO, Maria Cecília. **Modelagem e Simulação do Controle de Processos em uma Planta de Produção de Metanol**. 2017. Projeto Final (Graduação) – Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal Fluminense. 2017.

SANTOS, A. Gonçalves. **Produtos da Química Fina Através da Metátese de Propenilbenzenos de Origem Vegetal Empregando Catalisadores Rutênio-Alquilideno**. Tese (Doutorado). Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. 2017.

SANTOS, Kássia Graciele. **Aspectos Fundamentais da Pirólise de Biomassa em Leito de Jorro: Fluidodinâmica e Cinética do Processo.** 2011. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. 2011.

SILVA, Beatriz Matias, SILVA, Wilson S. Dália da. **Um Panorama da Implantação do Etanol de 3ª Geração como uma Fonte de Energia Sustentável.** Universidade Federal Fluminense. ENGEVISTA, V. 21, n.1, p.176-192, 2019.

SILVA, Felipe Thalles Moreira. **Valorização da Madeira Eucalyptus sp. Via Pirólise: Caracterização e Rendimento dos Produtos.** 2019. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. 2019.

SOUZA, André M. R. **A Influência da Morfologia do MgO Nas Propriedades Catalíticas do SiO<sub>2</sub>/MgO para a Formação de 1,3-Butadieno a Partir de Etanol.** Tese (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos. 2016.

ZACHAROPOULOU, Vasiliki, LEMONIDOU, Angeliki A. **Olefins from Biomass Intermediates: A Review.** Catalysts Journal. MPDI. 2018.