



# **Análise Técnica e Econômica do Processo de Valorização do Glicerol via Hidrogenólise Seguida de Polimerização**

FELIPE BLANCO GUERRA

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. André Ferreira Young, D. Sc.  
Prof. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Fevereiro de 2022

# SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIPROPILENO A PARTIR DO GLICEROL

***Felipe Blanco Guerra***

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

Aprovado por:

---

Ofélia de Queiroz Fernandes Araujo, D.Sc.

---

George Victor Brigagão, D. Sc.

Orientado por:

---

Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

---

André Ferreira Young, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Fevereiro de 2022

# Agradecimentos

Aos meus pais, Cris e Bruno, meu irmão Fernando e minha avó Laura, que sempre me incentivaram a estudar e me deram todo suporte emocional e financeiro para que eu tivesse a oportunidade de passar para a UFRJ na minha primeira opção de curso e trilhar todo o caminho da minha graduação.

Aos meus orientadores, André Young e Raquel Massad, que foram sempre muito solícitos, compreensivos e prestativos, por ajudarem na escolha do tema e no direcionamento do trabalho e me mostrarem a importância dos objetivos e dos resultados obtidos. Graças a sua ajuda o trabalho teve um grande ganho em qualidade e relevância.

A minha namorada Camila e ao meu filho Bernardo, por me apoiarem e estarem sempre ao meu lado durante toda essa jornada e acreditarem no meu potencial.

Por último, a todos os amigos e familiares que me acompanharam e me deram conselhos de grande ajuda para a minha evolução como estudante e como profissional.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIPROPILENO A PARTIR DO GLICEROL**

Felipe Blanco Guerra

Fevereiro, 2022

Orientadores: Prof. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Prof. André Ferreira Young, D. Sc.

Com o objetivo de reduzir a dependência em relação aos combustíveis fósseis no Brasil, a produção de biodiesel para incorporação no diesel tem crescido muito nos últimos anos, acumulando um grande excedente de glicerol obtido como subproduto na geração desse biocombustível. Portanto, torna-se fundamental buscar novas aplicações para que o glicerol possa ser utilizado de maneira mais eficiente e agregar valor à cadeia de produção de biodiesel.

A partir desse cenário, este trabalho visa a realizar uma análise de viabilidade técnico-econômica a respeito do processo de transformação do glicerol em propileno por hidrogenólise e a posterior polimerização desse produto em polipropileno homopolímero atático, além de comparar o processo de produção de propileno derivado do glicerol com outras rotas de produção existentes. Para cumprir esse objetivo foram realizadas simulações computacionais desses processos no software Aspen Plus® v8.8, com o suporte de informações disponíveis na literatura.

O processo de hidrogenólise obteve prejuízo e mostrou custos de produção elevados quando comparado com outras rotas de produção de propileno. O processo de polimerização se mostrou viável economicamente, porém a sua integração com o processo de hidrogenólise gerou um polipropileno com preço pouco competitivo comparado com o preço encontrado no mercado. Identificou-se como principais problemas para a viabilidade dessa rota o grande excesso de hidrogênio necessário para a reação de hidrogenólise, os custos elevados na compra do glicerol usado como matéria-prima e na disposição de efluentes.

## Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos .....	4
2. Revisão Bibliográfica .....	5
2.1. Biodiesel.....	5
2.2. Glicerol .....	7
2.3. Propileno .....	9
2.4. Polipropileno.....	12
2.5. Métodos tradicionais de produção de propileno.....	15
2.5.1. Pirólise.....	15
2.5.2. Craqueamento Catalítico .....	17
2.6. Rotas alternativas para a produção de propileno.....	20
2.6.1. Desidrogenação do propano.....	20
2.6.2. Metátese.....	23
2.6.3. Propileno a partir de gás natural .....	25
2.6.4. Dados econômicos dos processos .....	27
2.7. Glicerol a propileno.....	29
2.7.1. Surgimento dos catalisadores de Fe/Mo.....	29
2.7.2. Mecanismo reacional da hidrogenólise do glicerol.....	31
2.8. Polimerização do propileno.....	39
2.8.1. Catalisadores Ziegler-Natta .....	39
2.8.1.1. Catalisadores de primeira geração .....	40
2.8.1.2. Catalisadores de segunda geração .....	41
2.8.1.3. Catalisadores de terceira geração .....	41
2.8.1.4. Catalisadores de quarta geração.....	41
2.8.1.5. Catalisadores de quinta geração .....	42
2.8.1.6. Catalisadores de sexta geração: metallocenos.....	42
2.8.2. Processos de polimerização de propileno.....	42
2.8.2.1. Polimerização em solução .....	43
2.8.2.2. Polimerização em lama .....	43
2.8.2.3. Polimerização em fase gasosa .....	44
2.8.2.4. Polimerização em massa.....	44
2.8.2.5. Processo Spheripol .....	45
2.8.2.5.1. Etapas do processo Spheripol.....	47
2.8.3. Mecanismo da reação de polimerização.....	48

2.8.4.	Cinética da reação de polimerização .....	51
2.8.5.	Reatores tubulares de <i>loop</i> .....	54
3.	Preparação do ambiente de simulação .....	57
3.1.	Modelo termodinâmico .....	57
3.2.	Modelagem cinética.....	59
3.2.1.	Modelagem cinética da hidrogenólise do glicerol .....	59
3.2.2.	Modelagem cinética da polimerização do propileno.....	59
3.3.	Aspen Polymers® e o Ambiente de Propriedades .....	61
3.3.1.	Especificação dos Componentes.....	61
3.3.2.	Caracterização dos Polímeros .....	63
3.3.3.	Distribuição de Tamanhos de Partícula .....	67
4.	Simulação.....	70
4.1.	Processo de hidrogenólise do glicerol a propileno .....	70
4.1.1.	Reator.....	72
4.1.2.	Trocador de Calor Casco e Tubo.....	72
4.1.3.	Sistemas de Separação.....	72
4.1.3.1.	Remoção da água .....	72
4.1.3.2.	Separação do hidrogênio.....	74
4.1.3.3.	Purificação do Propileno.....	78
4.1.4.	Compressores, válvulas, aquecedores e resfriadores.....	80
4.2.	Processo de Produção de Polipropileno .....	80
4.2.1.	Validação.....	82
4.2.2.	Reatores.....	83
4.2.3.	Vaso de <i>Flash</i> e Reciclo .....	84
4.2.4.	Filtro .....	84
4.2.5.	Steamer.....	84
4.2.6.	Secador .....	86
4.2.7.	Compressores, bombas, aquecedores e resfriadores.....	86
5.	Análise Econômica .....	87
5.1.	Cálculo do Custo Estimado dos Equipamentos .....	88
5.1.1.	Compressores .....	88
5.1.2.	Bombas .....	88
5.1.3.	Trocadores de Calor .....	89
5.1.4.	Reatores, Vasos de <i>Flash</i> e Adsorvedores.....	90
5.1.4.1.	Dimensionamento de Vasos de <i>Flash</i> .....	92

5.1.4.2.	Dimensionamento dos Reatores.....	93
5.1.4.3.	Dimensionamento dos Adsorvedores .....	94
5.1.4.4.	Dimensionamento do VPSA .....	94
5.1.5.	Separador por Membrana.....	96
5.1.6.	Filtro .....	96
5.1.7.	Secador .....	96
5.2.	Custo de Produção .....	97
6.	Resultados e Discussão .....	101
6.1.	Hidrogenólise do Glicerol a Propileno .....	101
6.2.	Polimerização do Propileno .....	111
6.3.	Combinação dos Processos .....	116
7.	Conclusão.....	119
8.	Referências .....	121

**Anexo I - Rotinas Utilizadas para Simulação do Separador de Membrana.**

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> Concentração de dióxido de carbono, óxido de nitrogênio e metano na atmosfera nos últimos 2000 anos. ....	2
<b>Figura 2</b> Medição da temperatura da Terra realizados por quatro grupos de cientistas através de métodos de interpolação e medições geradas a partir de imagens de satélites....	3
<b>Figura 3</b> Transesterificação de óleo vegetal. R, R' e R'' são cadeias de hidrocarbonetos de 15 a 21 carbonos. ....	6
<b>Figura 4</b> Aplicações industriais tradicionais do glicerol.....	8
<b>Figura 5</b> Distribuição da demanda de propileno. ....	10
<b>Figura 6</b> Distribuição do uso do polipropileno em suas áreas de aplicação. ....	13
<b>Figura 7</b> Capacidade Total de Produção de Bioplásticos 2018 - 2024 em mil toneladas.....	14
<b>Figura 8</b> Distribuição da produção de polipropileno por produtor em 2016.....	15
<b>Figura 9</b> Fluxograma do processo de produção de olefinas a partir da pirólise de etano. ...	16
<b>Figura 10</b> Fluxograma de uma unidade de craqueamento catalítico. ....	19
<b>Figura 11</b> Fluxograma da desidrogenação de propileno pelo processo CATOFIN. ....	22
<b>Figura 12</b> Fluxograma da desidrogenação de propano pelo processo Oleflex. ....	23
<b>Figura 13</b> Processo OCT.....	24
<b>Figura 14</b> Rotas de formação de alquenos a partir de gás natural. ....	25
<b>Figura 15</b> Fluxograma do processo MTP da Lurgi.....	26
<b>Figura 16</b> Reação de catálise do glicerol a propileno. ....	29
<b>Figura 17</b> Conversão e seletividade dos produtos da hidrogenólise do glicerol sob uso de catalisadores a bimetálicos de molibdênio a 300°C, 1 atm, 5,4 h <sup>-1</sup> WHSV e razão molar de 120:1 de H <sub>2</sub> :glicerol. ....	31
<b>Figura 18</b> Caminho reacional sugerido para a rota principal da hidrogenólise do glicerol a propileno.....	32
<b>Figura 19</b> Proposta inicial da rota de reações envolvidas na hidrogenólise do glicerol a propileno.....	33
<b>Figura 20</b> Modelo proposto de estrutura de sítio catalítico do catalisador para a hidrogenólise de glicerina. ....	35
<b>Figura 21</b> Rota reacional geral proposta para a hidrogenólise do glicerol a propileno. ....	36
<b>Figura 22</b> Performance catalítica (conversão e seletividade) dos possíveis intermediários de reação sob catálise de Mo/BC_R (P(H <sub>2</sub> ) = 80 bar, t = 2h, T = 300°C, alimentação: solução aquosa de glicerol 2% em massa, razão mássica de catalisador/substrato = 0.2). ....	38
<b>Figura 23</b> Etapas no processo de produção de PP para cada geração de catalisadores. ...	40
<b>Figura 24</b> Processo de polimerização em massa (Spheripol).....	46
<b>Figura 25</b> Regio-regularidade na polimerização do propileno.....	49
<b>Figura 26</b> Mecanismo bimetálico para polimerização do propileno.....	50
<b>Figura 27</b> Mecanismo monometálico para polimerização do propileno. ....	51
<b>Figura 28</b> Escolha das espécies do reação.....	60
<b>Figura 29</b> Seleção e especificação dos componentes.....	62
<b>Figura 30</b> Bases de dados de propriedades.....	63
<b>Figura 31</b> Atributos do polímero. ....	64
<b>Figura 32</b> Caracterização do catalisador.....	66
<b>Figura 33</b> Opções de cálculo da distribuição de tamanhos de partícula. ....	69
<b>Figura 34</b> Fluxograma do Processo de Hidrogenólise do Glicerol a Propileno .....	71
<b>Figura 35</b> Recuperação de Hidrogênio vs Stage Cut.....	76



<b>Figura 36</b> Fração de Hidrogênio no Retentado vs Stage Cut .....	76
<b>Figura 37</b> Classificação do Hidrogênio por Cores .....	99
<b>Figura 38</b> Distribuição dos Custos por Tipo de Equipamento na Etapa de Hidrogenólise .	104
<b>Figura 39</b> Distribuição dos Custos de Produção por Categoria na Etapa de Hidrogenólise .....	106
<b>Figura 40</b> Distribuição de Custos por Tipo de Equipamento na Etapa de Polimerização...	114
<b>Figura 41</b> Distribuição dos Custos de Produção por Categoria na Etapa de Polimerização .....	115
<b>Figura 42</b> Esquema do Modelo do Separador de Membrana Simulado.....	130
<b>Figura 43</b> Principais Resultados da Simulação do Separador de Membrana. ....	134

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> Processos de produção de propileno com uso de hidrocarbonetos como matéria-prima. ....	11
<b>Tabela 2</b> Composição do produto final do craqueamento a vapor em matérias-primas variadas. ....	17
<b>Tabela 3</b> Dados econômicos de diferentes processos de produção de propileno. ....	28
<b>Tabela 4</b> Conversão e seletividade dos produtos da hidrogenólise de possíveis intermediários da rota de formação de propileno a partir do glicerol (T = 300°C, pressão atmosférica, razão entre as vazões de H <sub>2</sub> :álcool de 40 mL/min:0.0010mL/min, massa de catalisador = 50 mg). ....	32
<b>Tabela 5</b> Conversão de compostos (derivados do 1° e do 2° -OH) e seletividade de seus produtos (T = 300°C, fluxo de H 40mL/min, fluxo de comp. 0,06 mL/h, massa de catalisador = 0,05 g). ....	34
<b>Tabela 6</b> Conjunto de reações de polimerização. ....	52
<b>Tabela 7</b> Modelagem das Principais Reações de Conversão do Glicerol a Propileno. ....	59
<b>Tabela 8</b> Dados cinéticos da polimerização do propileno. ....	60
<b>Tabela 9</b> Erro relativo médio das simulações do equipamento de separação por membranas. ....	77
<b>Tabela 10</b> Mudanças de estado das correntes no processo de produção do propileno. ....	80
<b>Tabela 11</b> Validação da cinética de polimerização. ....	82
<b>Tabela 12</b> Resultados obtidos nos reatores da etapa de polimerização. ....	83
<b>Tabela 13</b> Parâmetros para o cálculo da vazão de entrada de vapor no <i>steamer</i> . ....	85
<b>Tabela 14</b> Mudanças de estado das correntes no processo de produção do polipropileno. ....	86
<b>Tabela 15</b> Espessura Mínima por Faixa de Diâmetros de Vaso ....	92
<b>Tabela 16</b> Características do Catalisador de Hidrogenólise de Fe/Mo em suporte de C.A. ....	93
<b>Tabela 17</b> Características da Alumina Ativada. ....	94
<b>Tabela 18</b> Características da Zeólita 4A. ....	95
<b>Tabela 19</b> Preços de Matéria-Prima, Produtos e Insumos. ....	98
<b>Tabela 20</b> Correlações para o cálculo dos custos de produção. ....	100
<b>Tabela 21</b> Caracterização das Correntes do Processo de Hidrogenólise do Glicerol ....	101
<b>Tabela 22</b> Caracterização das Correntes do Processo de Hidrogenólise do Glicerol (Continuação) ....	102
<b>Tabela 23</b> Caracterização das Correntes do Processo de Hidrogenólise do Glicerol (Continuação) ....	103
<b>Tabela 24</b> Custo dos equipamentos e do investimento fixo da etapa de hidrogenólise. ....	104
<b>Tabela 25</b> Custos de Produção da Planta de Hidrogenólise do Glicerol a Propileno ....	105
<b>Tabela 26</b> Comparação dos Custos de Diferentes Processos de Produção de Propileno. ....	109
<b>Tabela 27</b> Resultado do Impacto da Redução do Preço do Hidrogênio no Preço de Equilíbrio ....	110
<b>Tabela 28</b> Caracterização das Correntes do Processo de Polimerização do Propileno ....	111
<b>Tabela 29</b> Caracterização das Correntes do Processo de Polimerização do Propileno (continuação) ....	112
<b>Tabela 30</b> Caracterização das Correntes do Processo de Polimerização do Propileno (Continuação) ....	113
<b>Tabela 31</b> Custo dos equipamentos e do Investimento Fixo da etapa de polimerização ...	114
<b>Tabela 32</b> Custos de Produção da Planta de Polimerização do Propileno. ....	115

## 1. Introdução

O petróleo pode ser considerado a fonte energética de origem fóssil mais importante para a sociedade moderna, sendo empregado em múltiplos setores industriais e comerciais. Ele se caracteriza por ser matéria-prima e/ou constituinte de diversos produtos, como plásticos, calçados e cosméticos. Apresenta também grande potencial energético, já que grande parte da produção de energia global é baseada nesse combustível. No entanto, a utilização excessiva desse recurso tem provocado impactos ambientais relacionados ao aumento da emissão de gases do efeito estufa e o aquecimento global. Além disso, a exploração e transporte do petróleo possuem alto risco inerente ao grande potencial poluidor em caso de acidente, podendo comprometer a qualidade do solo, ar e água, e causar danos irreversíveis à fauna e flora das regiões afetadas (MARTINS et al., 2015).

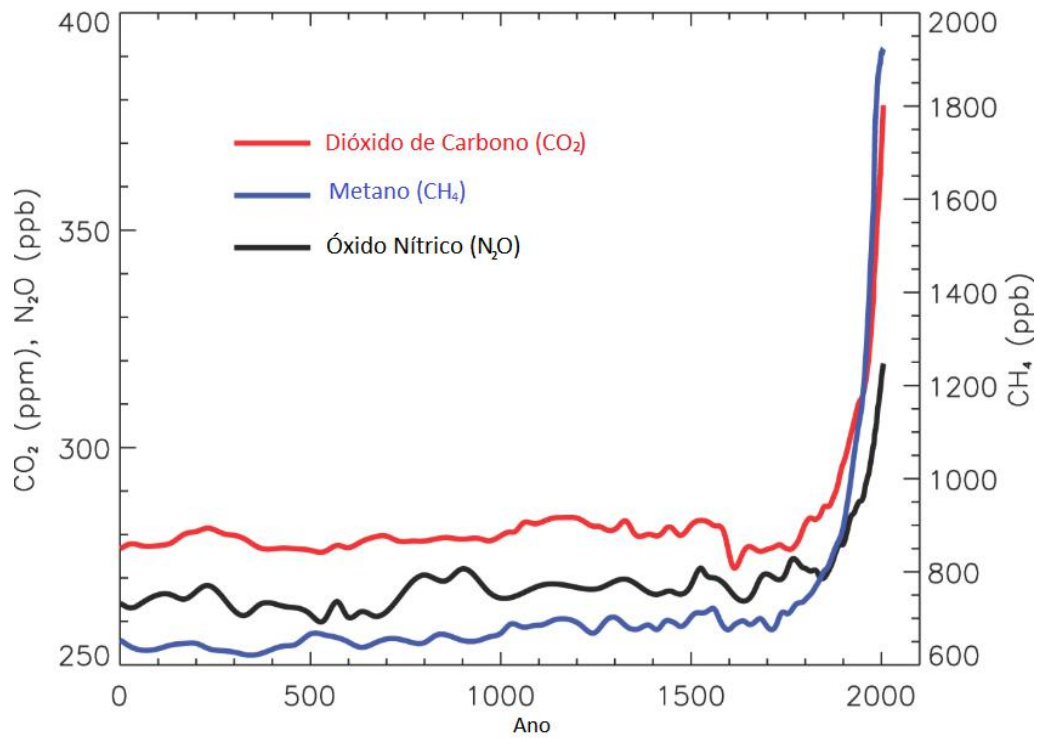
Com o objetivo de compreender melhor os efeitos dos gases enviados para a atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis, analisa-se a maneira como eles interferem no efeito estufa. Em geral, o produto final da combustão é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), além de outros subprodutos gerados pela queima incompleta, como CO e  $\text{NO}_x$ , sendo as últimas espécies reativas que podem levar à formação de ozônio e outros gases do efeito estufa na atmosfera.

Alguns destes gases conseguem absorver a radiação infravermelha que a superfície do planeta emite ao ser aquecida pela radiação solar, de forma a conservar essa energia abaixo da atmosfera e impedir que uma parte dela seja dispersada para fora do planeta. Esse fenômeno, usualmente chamado de efeito estufa, funciona de maneira semelhante a um cobertor que mantém a temperatura do planeta, no entanto as emissões excessivas de gases do efeito estufa intensificam esse efeito de maneira análoga a tornar o cobertor mais grosso, o que provoca um desequilíbrio no balanço natural de energia do planeta e aumenta a sua temperatura.

O desequilíbrio climático, causado pelo aumento do efeito estufa, implica em severas mudanças na distribuição das chuvas, derretimento de geleiras, nível do mar, entre outros fatores que podem levar a impactos negativos para os seres humanos e para os ecossistemas (RAMANATHAN; FENG, 2009). Na Figura 1 pode-se observar a evolução da concentração de alguns gases do efeito estufa ao longo dos anos,

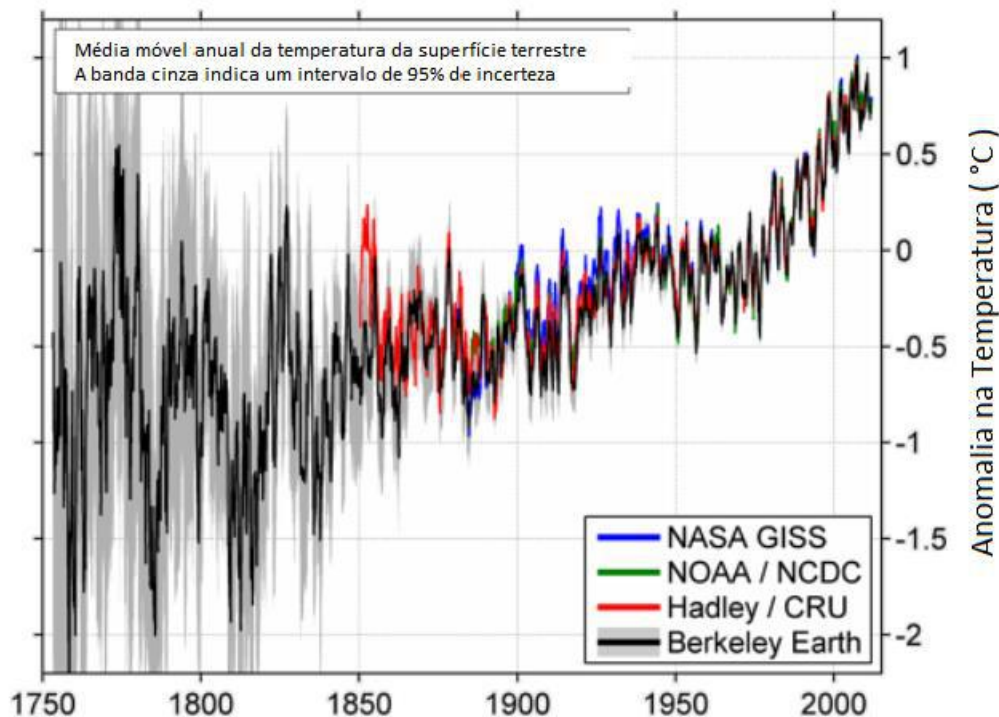
enquanto a Figura 2 demonstra as consequências desse acúmulo na temperatura de superfície da Terra.

**Figura 1** Concentração de dióxido de carbono, óxido de nitrogênio e metano na atmosfera nos últimos 2000 anos.



Fonte: adaptado de World Metereological Organization (2020).

**Figura 2** Medição da temperatura da Terra realizados por quatro grupos de cientistas através de métodos de interpolação e medições geradas a partir de imagens de satélites.



Fonte: adaptado de Berkley Earth (2020).

Visto isso, surge a necessidade de se procurar alternativas energéticas para substituir combustíveis e insumos químicos derivados do petróleo. Uma dessas alternativas é a utilização de biocombustíveis, dentre os quais a produção de biodiesel vem ganhando destaque nos últimos anos. No Brasil, o biodiesel puro (B100) passou a ser adicionado obrigatoriamente ao diesel de petróleo no teor de 2% a partir de 2008. Desde então esse percentual vem aumentando gradualmente ao longo dos anos, permitindo o amadurecimento do mercado brasileiro e assegurando maior segurança e previsibilidade aos agentes econômicos. Atualmente, o teor de biodiesel no diesel fóssil é de 12% e se encontram em operação 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 25918,26 m<sup>3</sup>/dia. A legislação brasileira prevê que a mistura obrigatória de biodiesel avance um ponto percentual ao ano, até alcançar 15% de biodiesel em 2023 (ANP, 2020).

Dessa maneira, observa-se que nos últimos anos a produção de biodiesel tem crescido bastante para atender à demanda prevista pela legislação. Com isso, o principal subproduto gerado pela reação de formação desse biocombustível, o glicerol, está sendo produzido em excesso. A alta oferta de glicerol está fortemente relacionada

à produção de biodiesel, pois a cada 10 kg de óleo vegetal utilizados na transesterificação, são produzidos aproximadamente 1 kg de glicerol e 9 kg de biodiesel (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Nos últimos anos, estima-se que 65% da produção mundial de glicerol proveio da fabricação de biodiesel (MOTA et al., 2017).

Para dar destino ao excedente de produção de glicerol e agregar valor à cadeia de produção de biodiesel, a comunidade científica passa a explorar diversas rotas de transformação do glicerol. Dentre as possíveis opções de transformação do glicerol, a rota de produção de propileno é bastante promissora devido à grande importância e alta demanda desse insumo na indústria química, em especial para a produção de polipropileno. No entanto, apesar de estudos em escala laboratorial demonstrarem bons resultados para a reação de hidrogenólise do glicerol a propileno, ainda não existem aplicações industriais da mesma.

Dessa maneira, evidencia-se a importância de trabalhos de simulação e avaliação econômica de processos que, a partir da solução rigorosa de balanços de massa e energia desse processo possam indicar a viabilidade técnica e econômica de realização em escala industrial.

## **1.1. Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivo simular computacionalmente através do programa Aspen Plus® v8.8 o processo de produção de propileno a partir do glicerol e a sua polimerização para gerar um polipropileno “verde” (com matéria-prima de fonte renovável). A partir da simulação serão obtidos balanços de massa e energia, de maneira que seja possível realizar uma análise de viabilidade econômica e comparar essa rota de obtenção do polímero com as vias tradicionais, que utilizam como matéria-prima o propileno de origem fóssil.

## **2. Revisão Bibliográfica**

Para melhor compreender os meios de produção, a demanda de mercado e as possíveis aplicações e propriedades das principais substâncias envolvida neste trabalho, foi desenvolvida uma revisão bibliográfica desde o biodiesel até o polipropileno.

Além disso, foram revisados os processos convencionais de produção de propileno para fins de comparação técnica e econômica com o processo que será proposto a partir do glicerol. Foram também coletadas informações a respeito dos mecanismos reacionais, da cinética e de tecnologia de processos a respeito das reações que se deseja simular, que são a hidrogenólise do glicerol a propileno e a polimerização do mesmo a polipropileno.

### **2.1. Biodiesel**

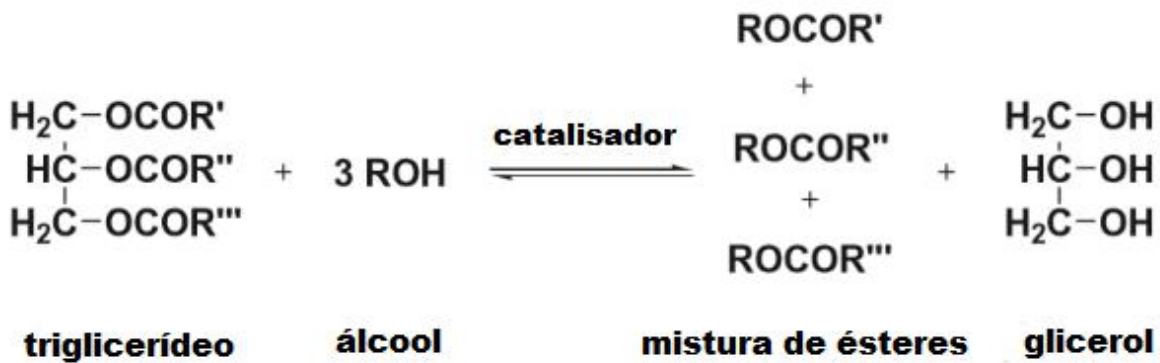
O biodiesel é um combustível biodegradável composto por uma mistura de ésteres graxos, obtidos geralmente a partir de uma transesterificação alcalina, mas outros processos também podem ser empregados para a sua produção, como esterificação, catálise enzimática, reações em condições supercríticas, entre outros (DE MELLO et al., 2017; MACHADO et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2013).

Esse combustível, substituinte do diesel, pode ser produzido a partir de gorduras animais e óleos vegetais, como os de soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão manso, sendo o de soja o principal utilizado no Brasil (ANP, 2020). Por ser derivado de fontes renováveis, sua utilização contribui para o reciclo de carbono da atmosfera e ameniza o impacto de suas emissões, além de reduzir a dependência em relação aos combustíveis fósseis.

A reação de transesterificação para produção de biodiesel consiste em reagir triglicerídeos com um álcool de cadeia pequena na presença de catalisadores. Sendo assim, estudam-se diversos tipos de matérias-primas e catalisadores para se reduzir os custos de produção e enquadrar o biodiesel gerado nas especificações de qualidade apropriadas para a sua utilização. As características exigidas variam de acordo com a localidade, no entanto pode-se encontrar especificações mais detalhadas no estudo de Sarin et al. (2007). Algumas dessas características são baixos teores de Na/K, ácidos orgânicos e inorgânicos, fósforo, glicerídeos e água. Na

Figura 3 está representada a reação de transesterificação de óleos vegetais de maneira genérica.

**Figura 3** Transesterificação de óleo vegetal. R, R' e R'' são cadeias de hidrocarbonetos de 15 a 21 carbonos.



Fonte: adaptado de Semwal et al. (2011).

Atualmente os processos de produção de biodiesel mais amplamente usados na indústria são os com catalisadores homogêneos NaOH ou KOH e com uso do metanol como álcool reagente. Esses processos têm como vantagem alta produtividade, baixo tempo de reação, além de a reação ocorrer em condições brandas (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006). A principal desvantagem desse tipo de processo é a dificuldade em separar o produto para obter a qualidade desejada, necessitando de grande quantidade de água de lavagem e de etapas de separação que resultam em grande quantidade de efluentes a serem tratados, o que aumenta os custos do processo (YOUNG; PESSOA; QUEIROZ, 2015a).

No entanto, é difícil obter tal flexibilidade com o método tradicional de produção de biodiesel por catálise homogênea alcalina, especialmente quando são utilizados óleos com alto teor de ácidos graxos que tendem a levar à formação de sabão e conseqüentemente problemas na separação do produto e redução da quantidade de biodiesel (KWIECIEN; HÁJEK; SKOPAL, 2009).

Vale destacar que o uso do metanol é preferível em relação ao etanol, apesar de o segundo ser uma matéria-prima renovável, visto que a formação de etil-ésteres é menos favorecida em relação à de metil-ésteres, de forma que uma razão álcool/óleo maior é necessária para utilização do etanol (YOUNG; PESSOA; QUEIROZ, 2015b). Esse fator interfere na solubilidade da glicerina formada como subproduto no meio, dificultando a sua posterior separação. O uso de etanol também é menos vantajoso



devido à formação de emulsões mais estáveis que prejudicam bastante a separação e purificação dos ésteres (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

Algumas alternativas ao modelo clássico de produção são a produção de biodiesel em condições supercríticas, o uso de enzimas para a quebra de triglicerídeos e o uso de catalisadores heterogêneos. Essas tecnologias possuem como principal objetivo facilitar as etapas de separação e purificação para reduzir os custos do biodiesel através de melhorias nos processos. Contudo, apesar de haver uma ampla gama de estudos sobre a catálise heterogênea, ainda existem diversas dificuldades para o uso industrial da mesma, como a presença de reações secundárias desfavoráveis, desativação de catalisadores e limitações difusionais, visto que a reação ocorre em um meio trifásico. As demais tecnologias ainda não se encontram consolidadas (YOUNG; PESSOA; QUEIROZ, 2015c).

Além de aprimorar o processo de produção, uma outra maneira de melhorar a viabilidade econômica do biodiesel é através do aproveitamento dos subprodutos ou coprodutos. Desta forma, intensificaram-se nos últimos anos pesquisas com o uso da glicerina destinada à produção de insumos químicos de maior valor agregado para as indústrias, em especial a indústria petroquímica (MOTA et al., 2017).

## **2.2. Glicerol**

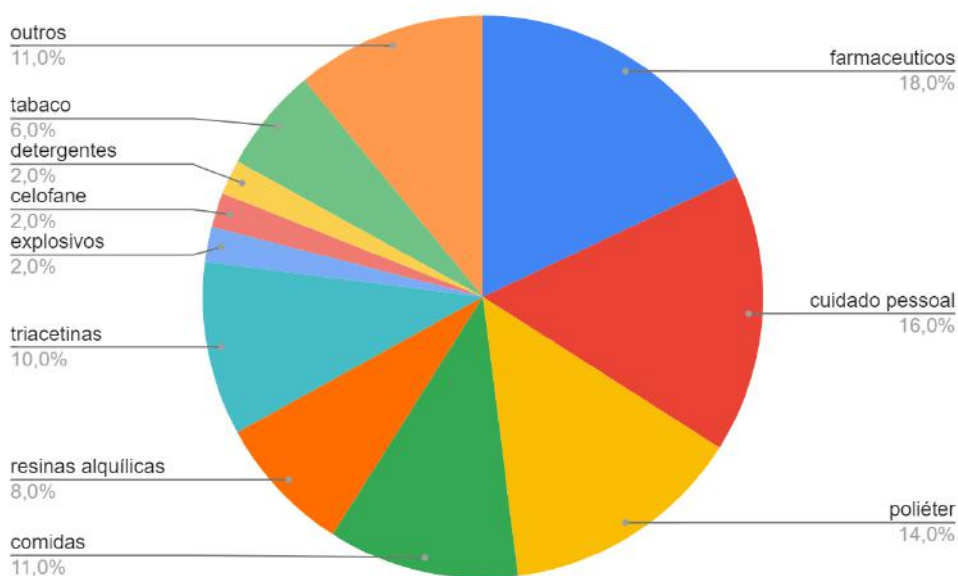
O glicerol, que é usualmente utilizado na produção de cosméticos, sabões e produtos farmacêuticos, está sendo produzido (principalmente como subproduto da produção de biodiesel) em quantidades maiores do que a demanda nesses mercados. A produção global de glicerol proveniente do biodiesel passou de 200 mil toneladas em 2003 para 600 mil toneladas em 2006, progredindo para 2 milhões de toneladas em 2011 (CIRIMINNA et al., 2014). Essa evolução é reflexo de políticas governamentais para a adoção desse biocombustível na matriz energética de diversas nações como Estados Unidos, União Europeia e outros países asiáticos.

A partir desse cenário, percebe-se uma mudança na dinâmica do mercado de glicerol, que passa a ter sua oferta fortemente atrelada à produção de biodiesel e menos dependente da produção de ácidos e álcoois graxos e de sabões. Com isso, observa-se um excedente de glicerol no mercado, uma vez que a sua demanda não cresceu tão acentuadamente quanto sua oferta, fato que resultou na redução do preço do glicerol e no fechamento de muitas indústrias de produção de glicerol sintético.

Evidencia-se, então, a necessidade de explorar novas aplicações e processos de transformação para esta molécula, a fim de evitar o excedente e gerar valor para a cadeia de produção de biodiesel.

Atualmente, o glicerol é utilizado em diferentes setores da indústria química, farmacêutica e de alimentos. Uma pesquisa mais aprofundada que mostra como o glicerol está distribuído em suas aplicações tradicionais na indústria química é representada na Figura 4.

**Figura 4** Aplicações industriais tradicionais do glicerol.



Fonte: adaptado de Cornejo et al. (2017).

Existem estudos a respeito da utilização da glicerina diretamente como combustível, visto que esse composto apresenta características físico-químicas adequadas para um combustor. Entretanto, sua queima gera compostos com alto potencial contaminante, como a acroleína (formada entre 200 °C e 300 °C), o que conduz à necessidade de manter um rigoroso controle, tanto da temperatura de combustão quanto da gestão e tratamento dos gases de combustão produzidos (AIMARETTI et al., 2008).

Ainda na indústria de combustíveis, o glicerol tem grande potencial para a produção de aditivos e solventes, devido à sua estrutura com três hidroxilas. Para tal propósito ele pode ser convertido em éteres, acetais/cetais e ésteres através da sua reação com álcoois, aldeídos e ácidos/anidridos orgânicos, respectivamente (MOTA et al., 2016).

Na indústria química o glicerol pode ser transformado a partir de reações de redução, desidratação e oxidação em compostos de grande interesse, como propanodióis, propileno, ácido acrílico, entre outros. Rotas biotecnológicas também têm sido estudadas principalmente para obtenção de etanol, ácido láctico, ácido cítrico, ácido propanoico e hidrogênio (MOTA et al., 2016).

É importante ressaltar que após a separação do biodiesel produzido por transesterificação, a fase de glicerina restante, em geral, deve ser purificada antes do seu reaproveitamento em outros processos de conversão catalítica. Isso se deve à possível ocorrência de problemas de desativação do catalisador causados pelas impurezas no glicerol bruto (CHATZIFRAGKOU; PAPANIKOLAOU, 2012).

Por causa das variações possíveis para os métodos de produção e purificação do biodiesel, a composição do glicerol bruto pode variar bastante. Entretanto, todos os *grades* de glicerina obtidos por esse método contém glicerol, sabão, solventes leves (água, metanol, e/ou etanol), ésteres metílicos de ácidos graxos, glicerídeos, vários tipos de ácidos graxos livres e cinzas, em diferentes proporções (HU et al., 2012).

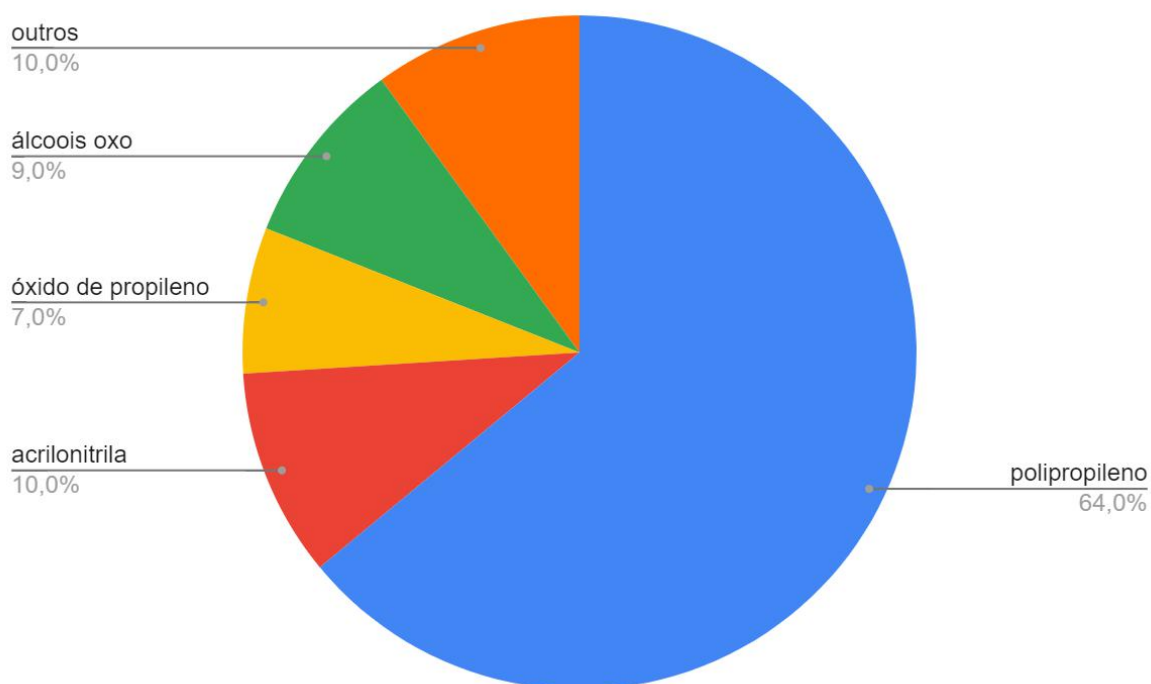
Visto que a composição da glicerina bruta exibe muita variação, foram criados diversos métodos de purificação para atender a diferentes aplicações. No estudo realizado por Yang Xiao et al. (2013), foram listados alguns processos já explorados na literatura como via de comparação para a simulação de um processo no *software* Aspen Plus® v8.8, que permitiu a obtenção de um glicerol de aproximadamente 95% de pureza, atingindo sucesso na validação do modelo a partir de dados experimentais. Esse grau de pureza pode ser chamado de grau técnico e permite a utilização do glicerol em algumas transformações de alto valor agregado como conversões catalíticas e produção de aditivos para combustíveis, hidrogênio, metanol e etanol (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012).

Para a obtenção de glicerol com altíssimo grau de pureza (>99.5 % em peso), em geral é necessário realizar destilação a vácuo a altas temperaturas (150-200 °C), no entanto essa etapa leva a elevados custos operacionais, de maneira que o processo se torna menos favorável economicamente (YONG et al., 2001).

### **2.3. Propileno**

Alquenos leves como etileno e propileno são os principais insumos para a indústria petroquímica e de síntese orgânica. Recentemente houve um aumento do número de aplicações de polipropileno, que levou a um aumento crescente da demanda para o consumo de propileno (6% ao ano), chegando a superar a de etileno (5% ao ano). Do consumo de propileno, 64% é destinado à produção de polipropileno, 10% para acrilonitrila, 7% óxido de propileno, 9% oxo-álcool e 10% para outros compostos, como está ilustrado na Figura 5 (FARSHI, 2008).

**Figura 5** Distribuição da demanda de propileno.



Fonte: adaptado de Farshi (2008).

Os processos tradicionais de pirólise e craqueamento catalítico de hidrocarbonetos correspondem a aproximadamente 80% da produção mundial de propileno (79 milhões de toneladas em 2011), porém não são capazes de suprir toda a demanda existente devido à ampla gama de aplicações desse composto no mercado petroquímico (LAVRENOV et al., 2015).

O fato de que as duas principais tecnologias de manufatura de propileno tem como principal produto o etileno, sendo o propileno um coproduto em ambas as reações (na ordem de 5 – 20% em massa da produção), faz com que a capacidade instalada e o desenvolvimento tecnológico das plantas industriais sejam voltados para

esse composto. Portanto, o desenvolvimento de novos processos para produção exclusiva ou com maior seletividade de propileno tem sido alvo de diversos estudos nos últimos anos. Alguns desses processos são a desidrogenação de propano, metátese de olefinas, produção a partir de matérias-primas não usuais, processos de transformação de gás natural ou metanol a propileno e desenvolvimento de catalisadores especializados aplicados aos processos tradicionais (LAVRENOV et al., 2015).

Na indústria do petróleo, a versatilidade dos processos no sentido de variar a distribuição de produtos derivados do óleo cru de acordo com a demanda do mercado é de suma importância, visto que o principal custo provém da matéria-prima e seu uso deve visar o aproveitamento total da mesma gerando produtos com o maior valor agregado possível. Sendo assim, para a escolha de um método de produção de propileno faz-se necessária uma análise das principais matérias-primas e tecnologias associadas à sua produção, como pode ser visto na Tabela 1.

**Tabela 1** Processos de produção de propileno com uso de hidrocarbonetos como matéria-prima.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Processo</b>	<b>Produção de propileno baseada na matéria-prima, % em massa</b>
Metano	Metanol a olefinas	25-40
	Metanol a propileno	até 70
Etileno + butenos	Metátese	90-95
Propano	Desidrogenação	80-85
Propano, butano gasolina, gasóleo	Pirólise	13-16
Alquenos (C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> )	Craqueamento catalítico	12-46
Gasolina	Craqueamento catalítico	20-30
Gasóleo	Craqueamento catalítico	4-6
Gasóleo e resíduos de óleo	Craqueamento catalítico de alta severidade	12-25

Fonte: adaptado de Lavrenov et al. (2015).

Cada um desses processos utiliza matérias-primas diferentes e possui vantagens e desafios particulares. Uma vez que este trabalho explora um processo alternativo de produção de propileno utilizando glicerol como matéria-prima, estudar os outros métodos não convencionais como via de comparação será de grande utilidade para se estimar a viabilidade econômica do processo, portanto uma análise mais detalhada dos processos será realizada mais à frente neste trabalho.

## 2.4. Polipropileno

Como mostrado anteriormente, a principal aplicação industrial do propileno é para a produção de polipropileno. Esse polímero é um dos mais utilizados em escala industrial devido às suas boas propriedades físico-químicas, que permitem seu uso para produção de diversos produtos. Visto isso, este trabalho pretende também estudar a reação de polimerização do propileno através de uma abordagem por simulação computacional, de maneira que se justifica uma análise das propriedades, aplicações e da demanda de mercado desse polímero.

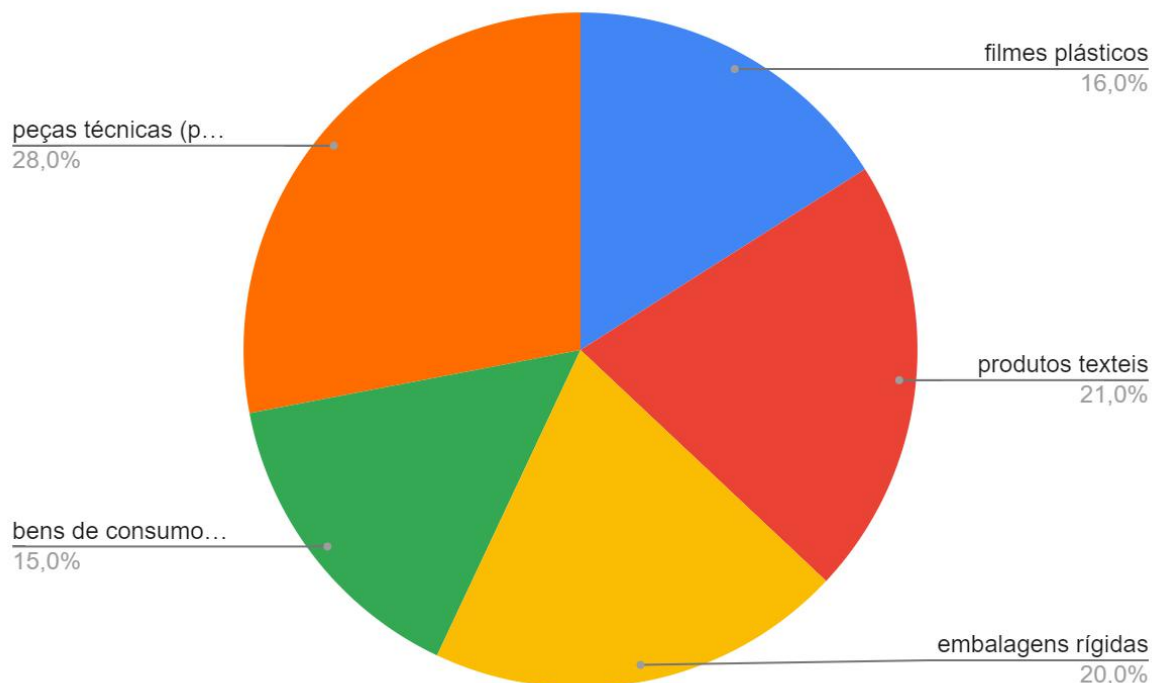
O polipropileno é um polímero termoplástico feito de propileno com 10.000 a 20.000 unidades de monômero. A sua aparência é de um sólido incolor, translúcido ou transparente, com uma superfície brilhante. O polipropileno é um material versátil, durável e extremamente resistente. Suas propriedades e textura variam dependendo do processo usado para criá-lo e da massa molecular do polímero obtido (INTRATEC, 2020).

Apesar de ser leve, o polipropileno possui uma boa resistência à tração. Como principais características físico-químicas tem: grande elasticidade, resistência à fadiga, resistência à água, tem um ponto de fusão mais alto do que a maioria dos outros plásticos do mercado, boa resistência a produtos químicos, maior resistência a arranhões do que outras poliolefinas, boa resistência a trincas por estresse ambiental, boa processabilidade por moldagem via injeção e extrusão, e uma baixa taxa de absorção de umidade (INTRATEC, 2020).

O polipropileno pode ser produzido industrialmente nas diferentes formas estereoquímicas: como polipropileno isotático (i-PP), polipropileno atático (a-PP) e polipropileno sindiotático (s-PP). No entanto, a forma predominante, representando cerca de 90% do polímero produzido, é o i-PP (EBEWELE, 2000).

Dentre as diversas aplicações do polipropileno, as principais são o uso em embalagens, filmes plásticos, fibras têxteis, na indústria automotiva, entre outros. A demanda mundial desse polímero está distribuída por área de aplicação de acordo com a Figura 6.

**Figura 6** Distribuição do uso do polipropileno em suas áreas de aplicação.

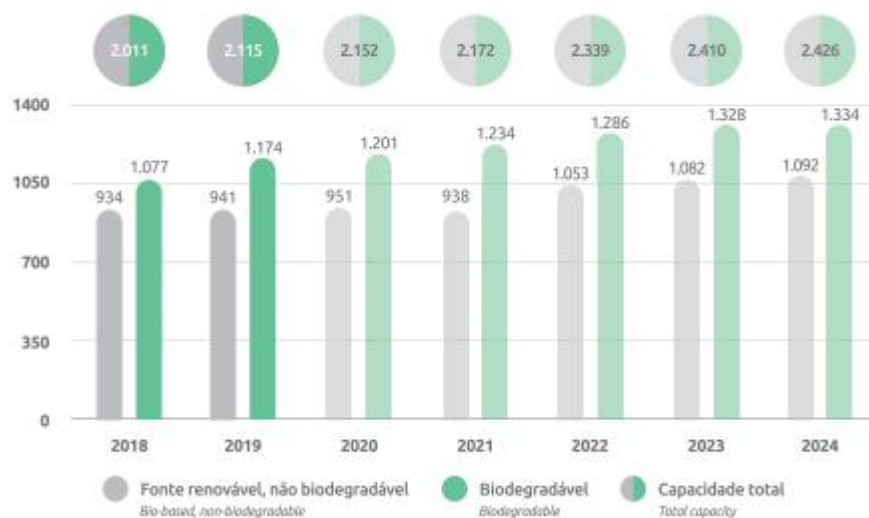


Fonte: adaptado de Essencial Chemistry Industry (2016).

Em 2018, a produção global de plásticos atingiu 359 milhões de toneladas, sendo o polipropileno responsável por 19,3% desse total, correspondente a 69 milhões de toneladas (PLASTICS EUROPE, 2019).

Nos últimos anos observou-se um crescimento na produção de polipropileno, principalmente nos setores de embalagens, automotivo e de construção. Ao mesmo tempo surgiu uma preocupação ambiental com a grande quantidade de resíduos plásticos descartados. Essa questão motivou o estudo e a criação de materiais plásticos biodegradáveis e/ou de fonte renovável por parte de diversas empresas e pesquisadores. Na Figura 7, pode-se observar uma projeção da capacidade de produção desses bioplásticos no mundo.

**Figura 7** Capacidade Total de Produção de Bioplásticos 2018 - 2024 em mil toneladas



Fonte: ABIPLAS (2019)

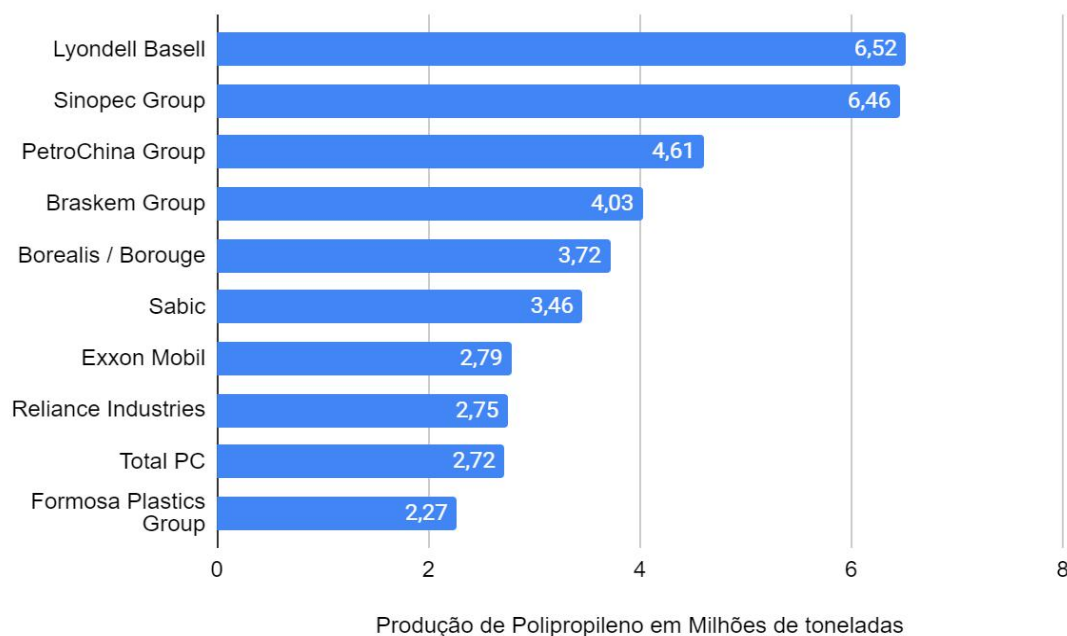
Apesar de sua importância, o mercado de bioplásticos apresenta uma tendência de crescimento de apenas 1% ao ano, segundo a *European Bioplastics*. Esse mercado ainda encontra muitos desafios associados à inserção de um produto novo em escala comercial frente ao mercado dos plásticos convencionais. Além das questões ambientais, reduzir custos de produção, implementar políticas favoráveis e um maior investimento em pesquisa são fatores fundamentais para que os bioplásticos se enquadrem como produtos favoráveis para investimento de empresas (ABIPLAS, 2019).

No mercado de produção de plásticos, destacam-se a China, que atingiu 30% da produção mundial em 2018, os demais países asiáticos responsáveis por 20% da produção e os grupos NAFTA e União Europeia, com 18 e 17%, respectivamente (PLASTICS EUROPE, 2019).

As principais empresas a comercializar o polipropileno são a Borealis, a Braskem, a ExxonMobil, a Formosa, a LyondellBasell, a PetroChina, a Reliance Industries, a Saudi Basic Industries, a Sinopec e a Total, apesar de muitas outras se encontrarem em expansão (FERREIRA, 2015). A distribuição da produção de polipropileno entre as principais empresas produtoras se encontra na Figura 8.



**Figura 8** Distribuição da produção de polipropileno por produtor em 2016.



Fonte: Garside (2020).

## 2.5. Métodos tradicionais de produção de propileno

### 2.5.1. Pirólise

A pirólise, que também pode ser chamada de craqueamento a vapor, é a principal rota de produção de olefinas leves, em especial o etileno, que é o produto gerado em maior quantidade nesse processo. Apesar disso, a pirólise ainda é a principal fonte de produção de propileno atualmente, onde uma porcentagem de 10 – 20% é gerada como coproduto (LAVRENOV et al., 2015).

A matéria-prima utilizada no craqueamento a vapor pode variar de gases de hidrocarbonetos parafínicos leves a diversas frações e resíduos de petróleo. A reação consiste no aquecimento da matéria-prima a 790 – 900 °C na presença de vapor de água por um tempo curto, de 0,1 a 0,5 segundos, provocando a formação da dupla ligação por desidrogenação, sendo esta, uma reação endotérmica favorecida por altas temperaturas e baixas pressões (LAVRENOV et al., 2015).

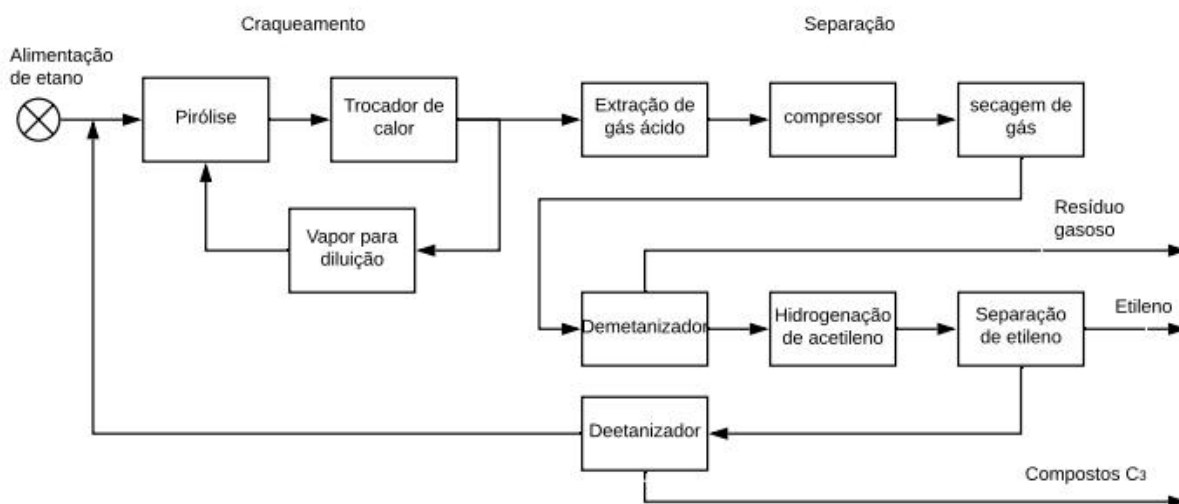
Devido às condições severas de reação, pode ocorrer a formação de coque no reator. Uma maior diluição do meio reacional com vapor de água pode reduzir esse problema devido a um melhor controle da temperatura e à reação desse vapor com o carbono depositado. No caso em que são utilizados hidrocarbonetos líquidos, como

frações da nafta ou gasóleo como matéria-prima, ocorrem várias outras reações, sendo as principais, responsáveis pelo craqueamento, provocadas por radicais livres e cisão beta das ligações C-C (MATAR; HATCH, 2000).

Um típico processo de craqueamento de etano consiste em uma série de fornos de pirólise em que os reagentes são adicionados nas condições citadas anteriormente. A corrente de saída do último forno é resfriada em um trocador de calor, onde o vapor é condensado e reciclado para os reatores. Em seguida, o produto gasoso é tratado para remoção de gases ácidos e posterior remoção de metano e hidrogênio no de-metanizador. Por fim, o etano em excesso é separado e reciclado, restando a corrente com as olefinas de interesse produzidas no craqueamento.

Um fluxograma desse processo é apresentado na Figura 9. Uma planta de olefinas que usa carga líquida, como a nafta, requer um forno adicional de pirólise, um trocador de calor para o efluente e um fracionador primário para separação do óleo combustível (MATAR; HATCH, 2000).

**Figura 9** Fluxograma do processo de produção de olefinas a partir da pirólise de etano.



Fonte: adaptado de Chemistry of Petrochemical Processes (MATAR; HATCH, 2000).

Visto que o objetivo original da pirólise é a produção de etileno, a maioria das tecnologias de produção estão voltadas para aumentar a seletividade deste composto. Entretanto, existem diversos estudos com foco em aumentar a produção de propileno, através de variações e tratamentos da matéria-prima utilizada, de modificações no processo e do uso de catalisadores. Na Tabela 2 pode-se observar a influência de diferentes tipos de matéria-prima na composição do gás obtido como produto.

**Tabela 2** Composição do produto final do craqueamento a vapor em matérias-primas variadas.

Produção (% m/m)	Matéria -prima					
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasóleo	Saudi NGL
H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	13	28	24	26	18	23
Etileno	80	45	37	30	25	50
Propileno	2.4	15	18	13	14	12
Butadieno	1.4	2	2	4.5	5	2.5
Mistura de butenos	1.6	1	6.4	8	6	3.5
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1.6	9	12.6	18.5	32	9

Fonte: adaptado de Chemistry of Petrochemical Processes (MATAR; HATCH, 2000).

Um método de produção de propileno desenvolvido pela OAO Sibur Neftekhim (petroquímica russa) envolve a mistura de gás leve (C1-C2) e gás liquefeito (C3-C4) para aumentar a seletividade a propileno, utilizando proporções de 6 a 55% em massa de gases leves. O Instituto Francês do Petróleo sugere o uso de uma mistura contendo 80% de butano e 20% de propano e etano para o mesmo propósito.

A pirólise envolvendo o uso de catalisadores é um dos métodos mais promissores para a otimização desse processo, pois permite a redução da temperatura de reação e da formação de coque e aumento da seletividade de alquenos mais leves como propileno e etileno. São usados como catalisadores principalmente óxidos metálicos, mas foram estudados também catalisadores de sais de potássio suportados em alumina e camadas de cerâmica com óxidos nas paredes do reator (LAVRENOV et al., 2015).

### 2.5.2. Craqueamento Catalítico

O craqueamento catalítico tradicional, usualmente chamado de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), tem como conversão da matéria-prima em propileno apenas 4 a 6%. Ainda assim, é um processo amplamente difundido devido à sua grande flexibilidade operacional e alta rentabilidade. O FCC foi originalmente criado com o objetivo de transformar matérias-primas de baixo valor agregado, como o gasóleo de vácuo e o resíduo atmosférico provenientes do refino do petróleo, em gasolina (PEREIRA et al., 2007).

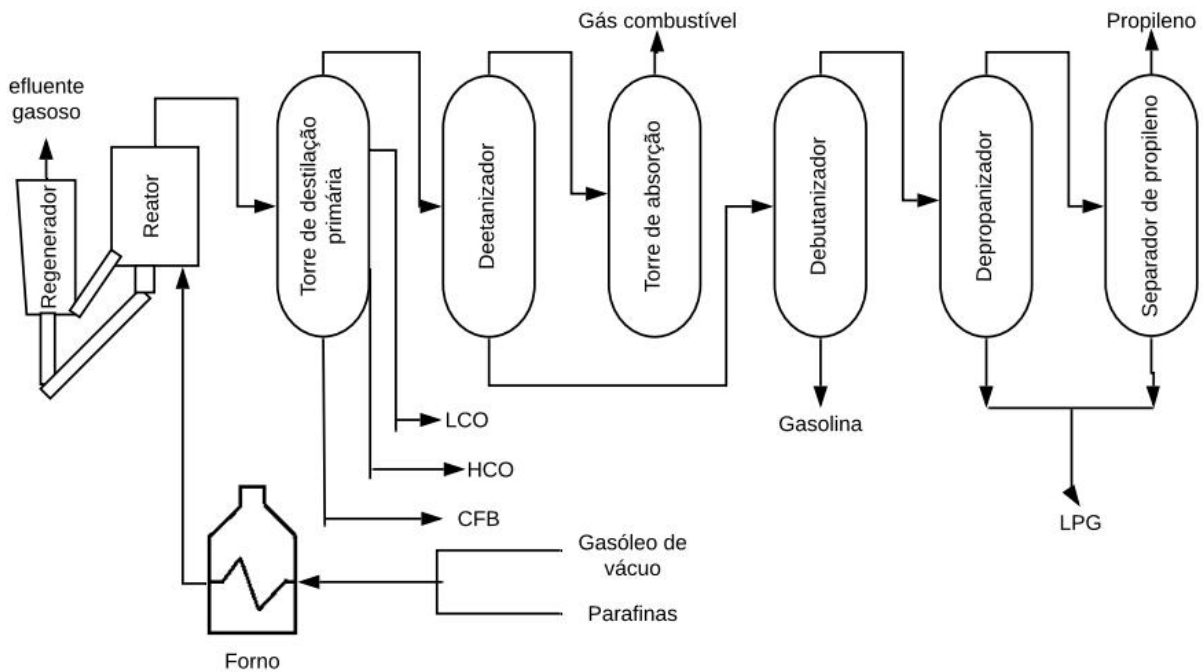
Atualmente existem diversas variáveis desse processo que permitem a obtenção de moléculas de 3 a 12 carbonos, por exemplo gasolina, GLP e propileno, a partir de matérias-primas variadas como gasóleos, compostos naftênicos e outros hidrocarbonetos mais leves (PEREIRA et al., 2007).

O processo tradicional de FCC consiste na quebra de moléculas mais pesadas presentes nos gasóleos e resíduos por ação de um catalisador à base de aluminossilicatos, em altas temperaturas. Além das moléculas de interesse (C3-C12), reações provocam também a formação, em menor escala, de gases leves (C1 e C2), gasóleos leve e pesado, e coque, o qual se deposita na superfície do catalisador, podendo levar à sua desativação. A recuperação do catalisador desativado é feita a partir da retirada contínua do mesmo para um vaso de regeneração com injeção de ar a altas temperaturas, que provocam a queima do coque.

Os gases de craqueamento efluentes do reator são direcionados a uma torre de destilação na qual se retira pelo fundo um óleo bastante pesado, chamado de resíduo de craqueamento; por uma retirada lateral, um óleo leve chamado de diesel de craqueamento; e pelo topo uma corrente gasosa composta de nafta de craqueamento e hidrocarbonetos leves. Essa última corrente é resfriada e condensada parcialmente, sendo a fase gasosa composta por hidrocarbonetos leves (C1-C4) e a fase líquida constituída de nafta instabilizada. Ambas as correntes são enviadas à seção de recuperação de gases.

A finalidade da seção de recuperação de gases é, através de operações de compressão, absorção, retificação e destilação em várias etapas, processar as correntes de gases e de nafta instabilizada, e dela separar três frações distintas: o gás combustível (C1 e C2), o gás liquefeito (C3 e C4) e a nafta de craqueamento (C5 e C12). Por fim, essas correntes passam por um tratamento com di-etanol-amina (DEA) para remoção do H<sub>2</sub>S do gás combustível e do gás liquefeito, e o tratamento cáustico regenerativo (Merox), que remove mercaptanas do GLP e da nafta de craqueamento (gasolina). Após essas operações, as frações são destinadas a estocagem (ABADIE, 2002). O fluxograma desse processo está representado na Figura 10.

**Figura 10** Fluxograma de uma unidade de craqueamento catalítico.



Fonte: adaptado de Fahim, Al-Sahhaf e Elkilani (2010).

Com o uso de tecnologias mais modernas demonstrou-se ser possível obter um produto de craqueamento catalítico com até 20% de propileno. Tais tecnologias compreendem condições de reação mais rigorosas, como altas temperaturas e maiores concentrações de catalisador (maior recirculação), o uso de catalisadores baseados em zeólitas ZMS-5 ou bizeólitas e o uso de um sistema de reatores de dois *risers*, que permitem um craqueamento semelhante ao tradicional no primeiro reator levando matérias-primas mais pesadas a gasolina e a frações leves de gasóleo, seguido de um craqueamento com condições mais rigorosas para obtenção dos produtos desejados (LAVRENOV et al., 2015) .

Existem diversas tecnologias e variações de processos desenvolvidos para aperfeiçoar o craqueamento catalítico e aumentar a seletividade a gasolina e a olefinas de interesse. A seguir serão citados alguns desses processos mais utilizados industrialmente segundo Lavrenov *et al.* (2015).

- MAXOFIN (MAXimize OleFInS), desenvolvido por uma parceria da Mobil com a Kellogg em 1998;
- Deep Catalytic Cracking (DCC), desenvolvido pelo SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing (China);

- High Severity Fluid Catalytic Cracking (HS-FCC), desenvolvido pela Nippon Oil em conjunto com a Saudi Arabian Oil em 1994;
- A tecnologia Superflex, desenvolvida pela ARCO Chemical (atualmente, Lyondell);
- Olefin Cracking Process (OCP), desenvolvido por uma parceria entre a Belgian Atofina (atualmente Total Petrochemicals) e a American UOP.

## **2.6. Rotas alternativas para a produção de propileno**

### **2.6.1. Desidrogenação do propano**

Desde 1980, a desidrogenação catalítica do propano é um tópico de interesse comercial e científico, uma vez que obter uma melhor compreensão dessa reação permitiria transformar uma matéria-prima barata e abundante em produtos de alta demanda que são o hidrogênio e o propileno. O processo tradicional é baseado no aquecimento do propano a altas temperaturas (~700 °C) na presença de um catalisador geralmente à base de cromo (Cr) ou platina (Pt). Apesar da aparente simplicidade da reação, a desidrogenação de propano é um processo extremamente complexo, porque é altamente endotérmico, favorecido a altas temperaturas e termodinamicamente limitado pelo equilíbrio. Desta forma, a elevação da temperatura favorece a conversão do propano, mas ao mesmo tempo provoca reações laterais indesejadas que afetam significativamente a estabilidade do propileno e outros alquenos formados, levando à produção de coque (WOLF et al., 2001).

O coque se deposita sobre a superfície do catalisador levando à queda da atividade catalítica e, conseqüentemente, à necessidade de regeneração mais frequente e uso de um modelo de reator mais complexo (WOLF et al., 2001). Todas essas dificuldades levaram pesquisadores a desenvolver soluções e a aperfeiçoar o processo, de maneira que, atualmente, a desidrogenação de propano é o processo mais utilizado com o objetivo exclusivo de produzir propileno.

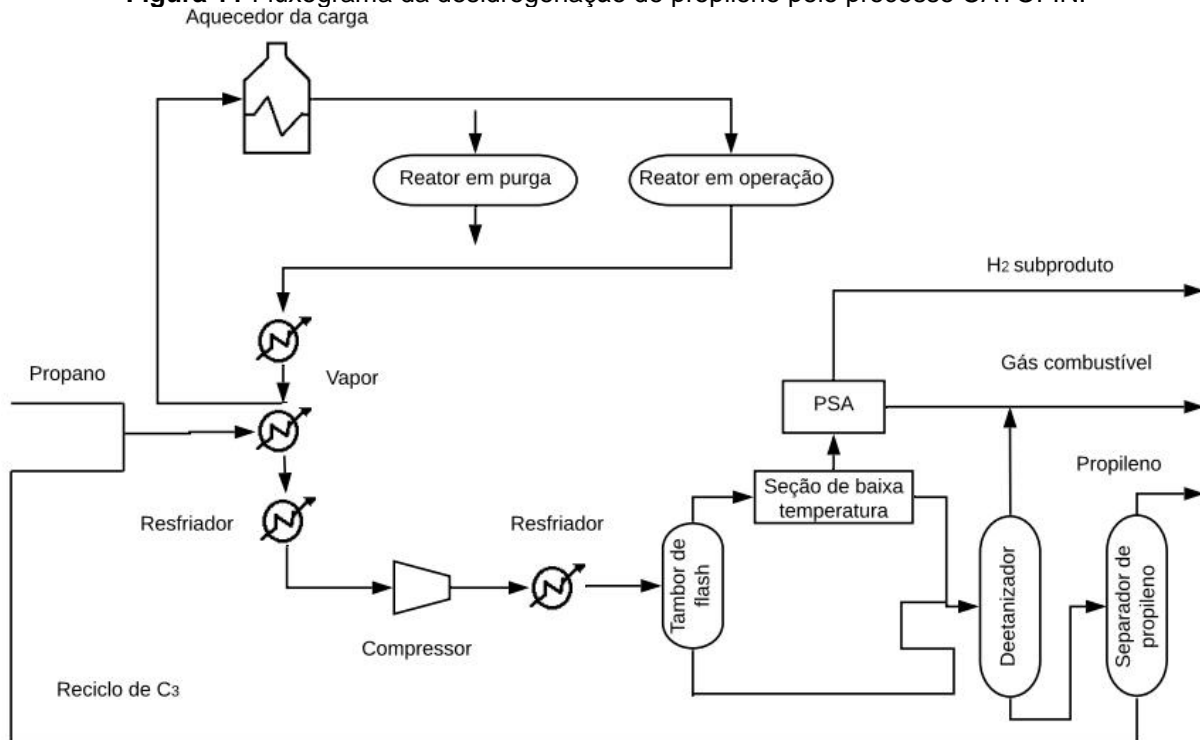
Os principais processos industriais de desidrogenação de propano são:

- CATOFIN (Lummus Technology);
- Oleflex (UOP);
- STAR (Uhde);
- FBD (Snamprogetti/Yarsintez);
- PDH (Linde/BASF/Statoil).

Cada uma destas tecnologias possui suas próprias vantagens e desvantagens, sendo as diferenças entre elas presentes no tipo de catalisador, na estrutura do processo, nas condições operacionais e na performance (NAWAZ, 2015). Oleflex e CATOFIN são os processos mais populares do ponto de vista comercial e, portanto, serão descritos com mais detalhes nos parágrafos seguintes.

O processo CATOFIN utiliza reatores de leito fixo que permitem que a operação ocorra nas condições ideais de pressão e temperatura, a fim de aumentar a conversão e a seletividade (que pode chegar a 86% molar) do propano a propileno e reduzir o consumo de energia. O processo consiste na utilização de múltiplos reatores adiabáticos de leito fixo paralelos com catalisador de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , de maneira que a desidrogenação e a regeneração do catalisador possam ocorrer simultaneamente a cada dez minutos com curtos períodos para operações de purga e evacuação entre elas. O catalisador possui um tempo médio de vida de dois a três anos com gradual queda de atividade devido à formação de coque. Para atingir um elevado grau de pureza de propileno, o efluente reacional passa por compressores que o levam para processos de recuperação e purificação do produto final. Na Figura 11 encontra-se um fluxograma deste processo (MADDAH, 2018).

**Figura 11** Fluxograma da desidrogenação de propileno pelo processo CATOFIN.



Fonte: adaptado de Maddah (2018).

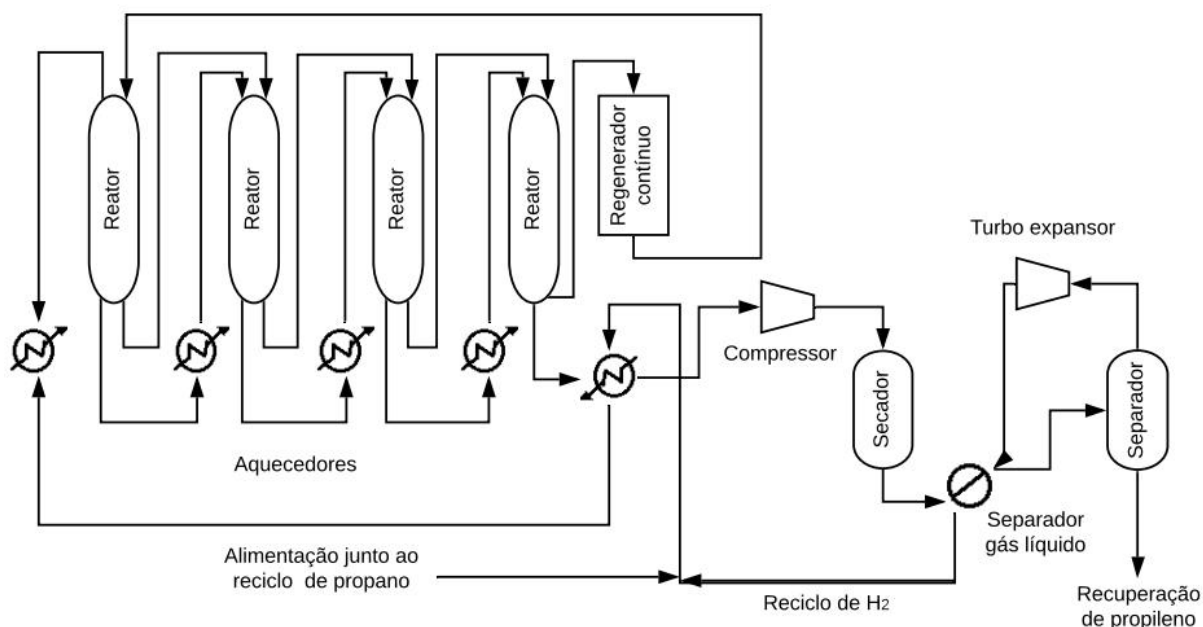
O processo Oleflex utiliza catalisador de platina suportado em alumina (DeH-14) para promover a reação de desidrogenação. É usado, principalmente, para produção de propileno a partir de propano, no entanto permite variar a matéria-prima para produzir diferentes olefinas a partir das suas respectivas parafinas.

A tecnologia Oleflex consiste, basicamente, no uso de quatro reatores adiabáticos em série com trocadores de calor entre eles a fim de manter a temperatura desejada e facilitar a reação endotérmica de desidrogenação. A regeneração do catalisador é feita de modo contínuo para manter uma conversão e seletividade que permitam a obtenção de um propileno puro ao final do processo (MADDAH, 2018).

Após o reator, é realizada a separação do hidrogênio obtido com uma pureza de 85 a 93% em um sistema criogênico. O líquido remanescente passa por uma unidade de hidrogenação seletiva chamada de Hüls SHP para eliminar di-olefinas e acetilenos. O efluente líquido da SHP é enviado para um desetanizador para eliminar hidrocarbonetos leves e, finalmente, o produto de fundo vai para um separador propano-propileno para a reciclagem do propano e geração de um propileno de grau polímero (> 99% de pureza) (MADDAH, 2018). Na Figura 12 está representado o fluxograma do processo Oleflex.



**Figura 12** Fluxograma da desidrogenação de propano pelo processo Oleflex.



Fonte: adaptado de Maddah (2018).

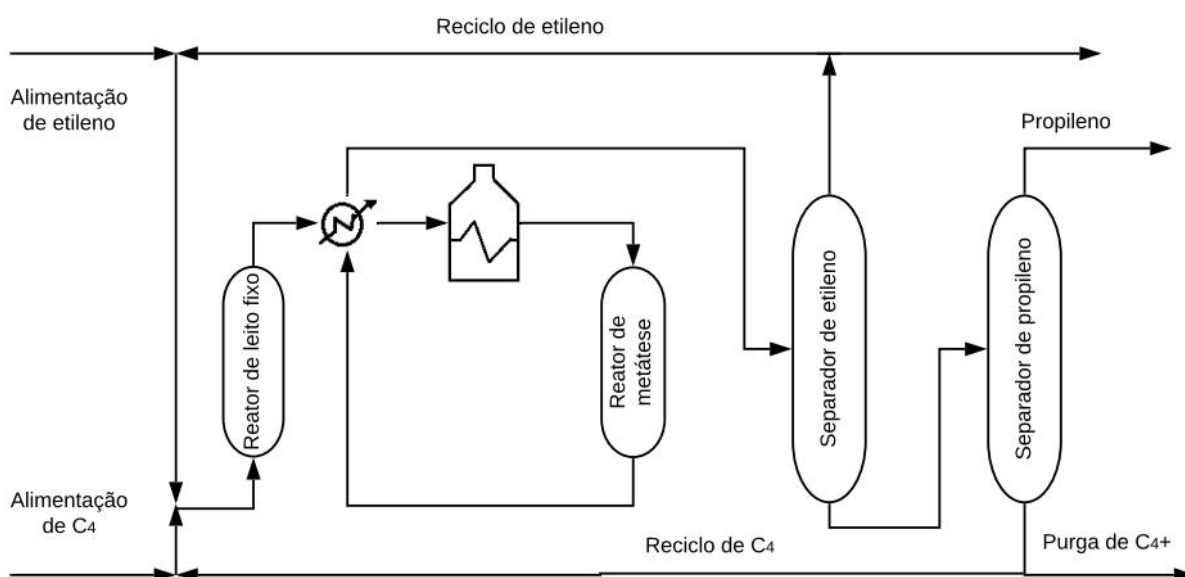
### 2.6.2. Metátese

A reação de metátese ou desproporcionamento de olefinas consiste na quebra de uma ligação dupla entre carbonos das olefinas utilizadas como matéria-prima e posterior combinação dessas moléculas para a formação de olefinas de tamanhos distintos. As matérias-primas utilizadas para formação de propileno são, nesse caso, em geral, o etileno e o 2-buteno, obtidos a partir de unidades de craqueamento a vapor ou FCC (INTRATEC, 2013).

A corrente de olefinas proveniente dessas unidades apresenta outros compostos além dos desejados para a reação, como butadienos, acetilenos, 1-butenos, isobutenos e iso/normal-butanos. Sendo assim, ocorre a necessidade de um pré-tratamento via desidrogenação ou destilação que retira butadienos e acetilenos e, em seguida, remove-se o butadieno por fracionamento ou reação com água ou metanol. Por fim, restam apenas os 1 e 2-butenos e compostos parafínicos. As parafinas são inertes na metátese, no entanto os 1-butenos podem levar à geração de produtos indesejados, de maneira que utiliza-se conjuntamente com o catalisador da metátese um catalisador para promover isomerização do 1 para 2-buteno (INTRATEC, 2013).

O primeiro processo de produção de propileno por metátese foi desenvolvido pela Philips Petroleum Company por volta de 1960 e recebeu o nome de Olefin Conversion Technology (OCT). Esse processo é realizado em reatores de leito fixo a uma temperatura mínima de 260 °C e pressão de 3-3,5 MPa, cujo leito consiste na mistura de dois catalisadores. Um deles é à base de óxido de magnésio (MgO), sendo responsável pela isomerização do 1-buteno. Já o outro é composto por óxido de tungstênio suportado em sílica ( $WO_3/SiO_2$ ), atuando na reação de metátese. A conversão de n-butenos é de 60-75% e a seletividade a propileno chega a mais de 95% (INTRATEC, 2013). Um fluxograma deste processo está apresentado na Figura 13.

**Figura 13** Processo OCT.



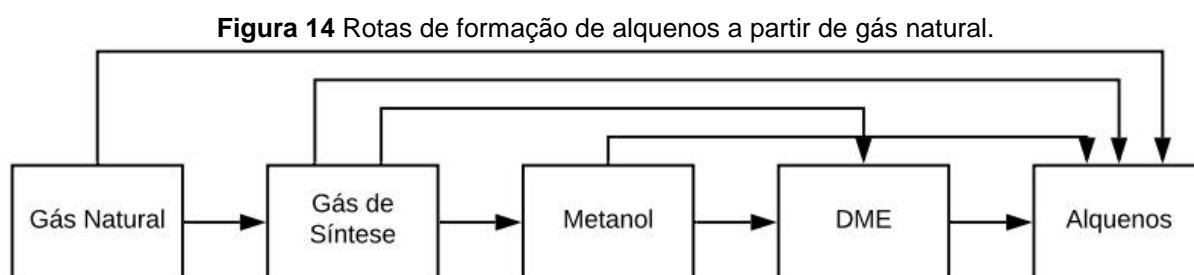
Fonte: adaptado de Mol (2004).

Desde sua proposição esse processo passou por algumas modificações e também surgiram linhas de pesquisa com diferentes catalisadores para a reação de metátese de olefinas. Uma parceria entre o Instituto Francês do Petróleo (IFP) e a Corporação Chinesa de Petróleo resultou na criação de um novo processo que consiste na reação de etileno e 2-buteno em fase líquida na presença de um catalisador à base de rênio ( $Re_2O_7/Al_2O_3$ ) a 308 K e 60 bar. Apesar das condições reacionais desse método serem mais brandas, o custo do catalisador e a necessidade de uma alta pureza da matéria-prima impediram que ele fosse amplamente adotado na indústria (LAVRENOV et al., 2015) .

Existem também tentativas de aumentar a produção de propileno com o uso de diferentes tipos de reatores, como uma coluna de destilação reativa e reatores de leito fluidizado. A utilização de diferentes matérias-primas também é fonte de diversos estudos. Um exemplo seria utilizar etileno e 2-penteno, que ao reagir produzem propileno e 1-buteno. Outra alternativa bastante estudada é a não utilização de etileno, uma vez que ele é uma matéria-prima com alta demanda de mercado. A solução seria o uso de 1-buteno e 2-buteno na presença de catalisadores bifuncionais (KASEMPREMCHIT; PRASERTHDAM; ASSABUMRUNGRAT, 2016).

### 2.6.3. Propileno a partir de gás natural

Existem diversas rotas de produção de propileno a partir de gás natural, sendo que a maioria delas tem como primeira etapa a formação de gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). A partir do gás de síntese pode-se obter metanol, que pode ser transformado diretamente em propileno ou usado para gerar dimetil éter (DME), que também pode ser levado a propileno. O DME pode ser obtido diretamente do gás de síntese, sendo também possível sintetizar o propileno diretamente de qualquer um desses intermediários, como demonstrado na Figura 14.



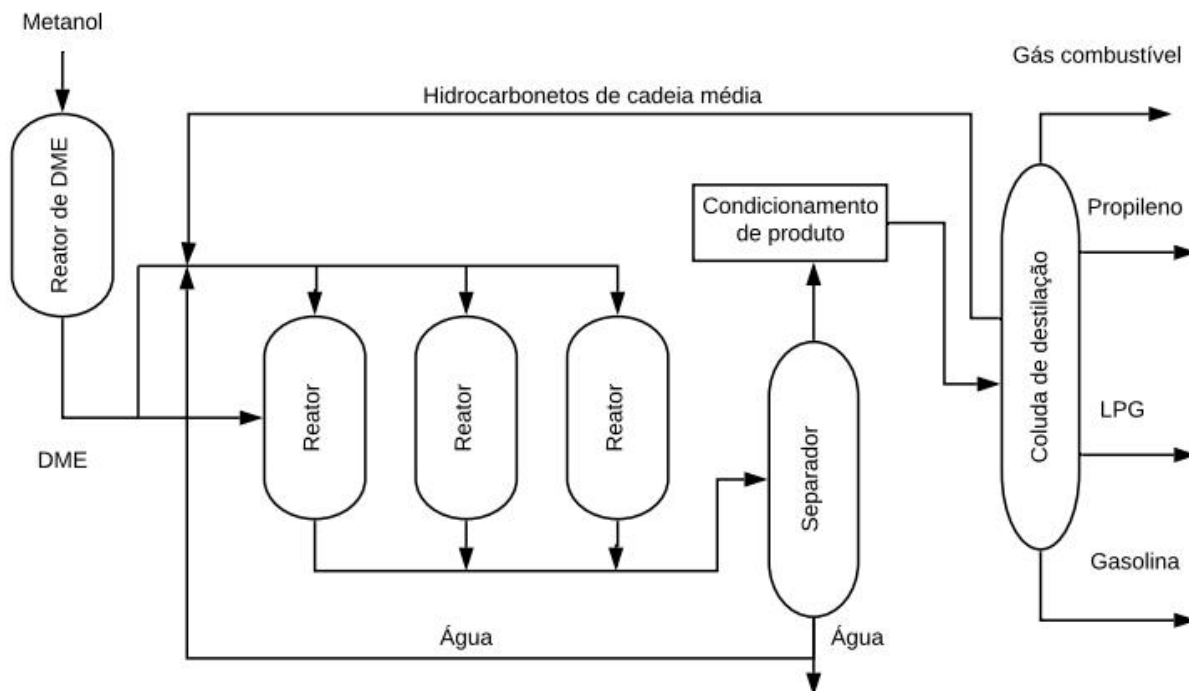
Fonte: Lavrenov et al.(2015).

As rotas que partem do metanol para produção de propileno ou outras olefinas deram origem a processos de uso comercial chamados de *Methanol to Olefins* (MTO) e de *Methanol to Propylene* (MTP), os quais foram desenvolvidos pela ExxonMobil, UOP/Hydro e Sinopec (LAVRENOV et al., 2015). Os processos são conduzidos a temperaturas entre 400 °C e 500 °C e os catalisadores são baseados nas zeólitas ZSM ou SAPO.

Outra via que foi explorada industrialmente foi a produção de DME diretamente a partir do gás de síntese, obtendo destaque por ser mais ambientalmente segura devido à elevada toxicidade do metanol. Esses processos foram desenvolvidos pela

Lurgi, JGC/Mitsubishi Chemical, SYN Energy e a Universidade Tsinghua (LAVRENOV et al., 2015). A Figura 15 mostra um fluxograma representando o processo MTP da Lurgi.

**Figura 15** Fluxograma do processo MTP da Lurgi.



Fonte: adaptado de Jasper e El Halwagi (2015).

Um dos maiores problemas do uso de gás natural para produção de propileno é que a transformação dessa matéria-prima em gás de síntese é um processo complexo e consome bastante energia, de maneira que essa etapa compõe aproximadamente 60% os custos da planta. Na China, essa tecnologia foi adotada e adaptada para uso do carvão como matéria-prima na produção de metanol para os processos MTO/MTP.

Sendo assim, o uso de gás natural para tal propósito possui aplicações industriais específicas e limitadas devido à sua complexidade. Inovações tecnológicas para viabilizar esse processo se concentram em criar métodos mais eficientes para gerar gás de síntese através do gás natural ou rotas que transformem o gás natural diretamente em propileno ou outros compostos químicos intermediários (ARUTYUNOV et al., 2015).

#### **2.6.4. Dados econômicos dos processos**

Com o objetivo de fazer a comparação econômica do processo de produção de propileno a partir do glicerol com outros processos, organizou-se na Tabela 3 dados de custos de produção para processos que utilizam diferentes matérias-primas e algumas das tecnologias abordadas anteriormente. Esses dados foram retirados de trabalhos de simulação de processos voltados para análises técnico-econômicas e comparação de diferentes tecnologias, cujas referências estão dispostas na tabela.

**Tabela 3** Dados econômicos de diferentes processos de produção de propileno.

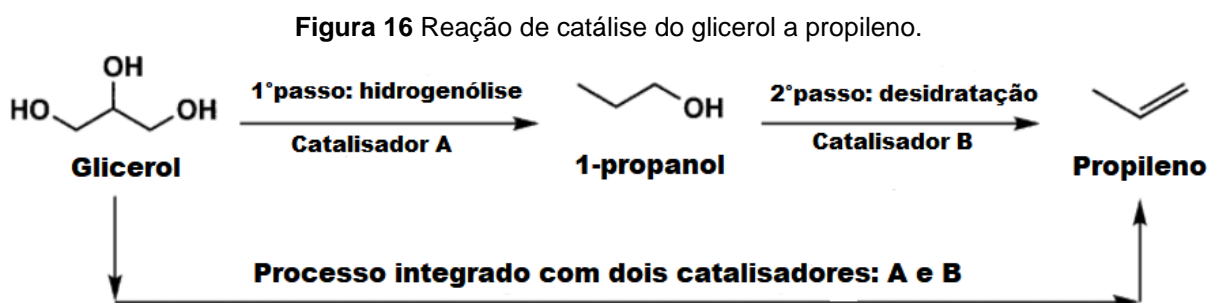
Matéria-prima	Processo	Tecnologia	Custo com matéria-prima	Custo total de produção	Produção de olefinas	Custo da planta	Referências
Resíduos florestais (lignocelulose)	Gaseificação + MTO	UOP/Hydro		1400 € / ton	166kg/ton de biomassa ou 318kg/ton de metanol, 50% C <sub>3</sub> = 50%C <sub>2</sub> =	473 M€	(HANNULA et al., 2013)
Gás natural	MTO	UOP/Hydro	130 MM\$/a	205 MM\$/a (energia + MP)	386 kt/a C <sub>3</sub> = + 214kt/a de C <sub>2</sub> =	MM\$ 1570	(JASPER; EL-HALWAGI, 2015)
Gás natural	MTP	Lurgi MTP Process	155 MM\$/a	226 MM\$/a (energia + MP)	568kt/a de C <sub>3</sub> = + 157kt/a de gasolina	MM\$ 1720	(JASPER; EL-HALWAGI, 2015)
Etileno produzido via desidratação do etanol de cana de açúcar (1G+2G)	Metátese	Philips Triolefin Process	2 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano ou 219.2 milhões de litros de etanol / ano	95.6 MUS\$/a	63.4 mil toneladas/ano de PP + 11 kNm <sup>3</sup> /h de biogás + 33.5 MW	425,7 MUS\$	(MACHADO; WALTER; CUNHA, 2016)
Etano e propano (extraídos de gás de xisto)	Craqueamento a vapor	Co-craqueamento	350.1 M\$/a	510.0 \$/ton	125 t/h C <sub>2</sub> =, 28.4 t/h C <sub>3</sub> =, 8.4 t/h C <sub>4</sub> s, 1.6 t/h C <sub>5</sub> +, 10.8 t/h H <sub>2</sub>	912.6 M\$	(YANG; YOU, 2017)
Etano e propano (extraídos de gás de xisto)	Craqueamento a vapor (etano) + desidrogenação de propano	Tecnologia integrada	451.2 M\$/a	701.4 \$/ton	125.0 t/h C <sub>2</sub> =, 87.1 t/h C <sub>3</sub> =, 13.1 t/h C <sub>4</sub> s, 0 t/h C <sub>5</sub> +, 17.7 t/h H <sub>2</sub>	1167.0 M\$	(YANG; YOU, 2017)
Nafta de petróleo	Craqueamento a vapor	Craqueamento da nafta	1265.9 M\$/a	1489.1 \$/ton	125t/h C <sub>2</sub> =, 51.3 t/h C <sub>3</sub> =, 7.2 t/h C <sub>4</sub> s, 134.2 t/h C <sub>5</sub> +, 8.3 t/h H <sub>2</sub>	1042.8 M\$	(YANG; YOU, 2017)

## 2.7. Glicerol a propileno

### 2.7.1. Surgimento dos catalisadores de Fe/Mo

O cenário de aumento da geração de glicerol como subproduto do biodiesel, aliado à busca pela fabricação de propileno a partir de fontes renováveis, despertou o interesse de cientistas em estudar rotas e catalisadores que pudessem transformar o glicerol em propileno.

Inicialmente, Yu et al. (2014) propuseram uma rota que teria o 1-propanol como intermediário, visto que a reação de desidratação de álcoois para formação de alquenos já era amplamente conhecida. A primeira etapa era uma reação de hidrogenólise realizada com um catalisador seletivo à base de irídio, levando o glicerol a 1-propanol, e a segunda etapa uma desidratação por catálise ácida com zeólita H-ZSM-5 do álcool para o propileno (Figura 16).



Fonte: Yu et al. (2014).

Os resultados desse estudo mostraram que a reação de hidrogenólise de glicerinas de diferentes composições e concentrações levou a 100% de conversão e seletividades acima de 90% a 1-propanol. A desidratação foi testada com diferentes catalisadores e foi possível obter conversões e seletividades a propileno maiores do que 99% (YU et al., 2014).

Os bons resultados obtidos por Yu et al. (2014) os levaram a estudar possibilidades de integração entre os dois processos do ponto de vista reacional e energético, de maneira que propuseram o uso de um reator de leito fixo contendo duas camadas catalíticas. Assim, a reação de hidrogenólise e de desidratação aconteceriam diretamente em um único reator. No experimento, utilizou-se condições

reacionais diferentes e, reduzindo a pressão de hidrogênio no reator para 1 MPa, foi possível obter 100% de conversão com uma seletividade de 85%.

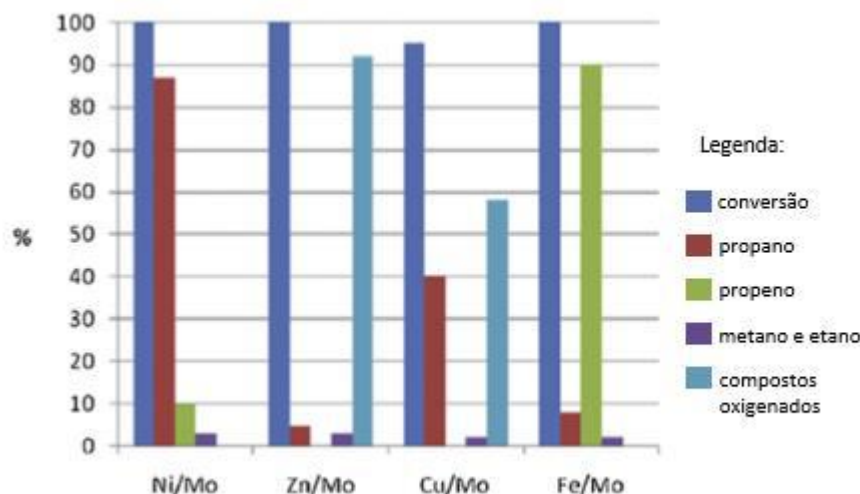
Apesar dos resultados serem positivos, o irídio é um elemento com disponibilidade bastante limitada no nosso planeta e se encontra ameaçado diante do aumento da sua utilização (MULCAHY; PIERCE, 2011). Além disso, o processo que trouxe melhores resultados possui duas etapas com diferentes catalisadores e, conseqüentemente, possui custos operacionais mais elevados. Sendo assim, esse processo pode não ser economicamente e ambientalmente factível para a produção em larga escala de uma *commodity* como o propileno (MOTA et al., 2016).

Com o objetivo de encontrar um catalisador com boa disponibilidade e que tenha o potencial de promover a hidrogenólise do glicerol ao propileno em uma única etapa, Mota et al. (2016) realizaram experimentos com diversos catalisadores metálicos suportados em carvão ativado. Nas condições reacionais utilizadas foi possível obter 100% de conversão do glicerol em praticamente todos os tipos de catalisadores testados, no entanto os produtos formados foram bastante variados dependendo do grau de atividade de cada um deles para a hidrogenação.

Foram testados catalisadores de rutênio (Ru), paládio (Pd), Ni/Mo, Zn/Mo, Cu/Mo e de Fe/Mo. O catalisador de Fe/Mo foi o único que apresentou uma alta seletividade a propileno, de aproximadamente 90%, sendo o restante dos produtos hidrocarbonetos leves. Os demais catalisadores apresentaram maiores seletividades para compostos oxigenados ou hidrocarbonetos leves. Vale destacar que os únicos hidrocarbonetos relatados nos experimentos foram metano, etano e propano, e que os compostos oxigenados citados como produtos são constituídos principalmente de acetol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, isopropanol e n-propanol, estando presentes também etilenoglicol e etanol em menor proporção. Na Figura 17 estão expostos os resultados de conversão e seletividade obtidos com os catalisadores bimetálicos de molibdênio (MOTA et al., 2016).



**Figura 17** Conversão e seletividade dos produtos da hidrogenólise do glicerol sob uso de catalisadores a bimetálicos de molibdênio a 300°C, 1 atm, 5,4 h<sup>-1</sup> WHSV e razão molar de 120:1 de H<sub>2</sub>:glicerol.



Fonte: Mota et al. (2016).

### 2.7.2. Mecanismo reacional da hidrogenólise do glicerol

Dado o sucesso do catalisador de Fe/Mo em atingir altas seletividades a propileno a partir do glicerol, buscou-se realizar outros experimentos no sentido de compreender qual seria o mecanismo da reação e efeitos de mudanças nas condições reacionais na distribuição dos produtos. Nesse contexto, destacam-se duas linhas de pesquisa, uma desenvolvida por Mota et al. (2016) e complementada por Cerón (2017), e outra por Zacharopoulou, Vasiliadou e Lemonidou (2015 e 2018).

Mota et al. (2016) variaram a relação molar de H<sub>2</sub>:glicerol mantendo as condições reacionais anteriores e observaram que quanto menor essa razão, maior era a seletividade aos compostos oxigenados (Figura 2-8), em especial o acetol e o etilenoglicol. Assim surgiu a hipótese de que eles podem ser intermediários na reação de hidrogenólise. Foi possível concluir também que o excesso de hidrogênio é essencial para se obter uma boa seletividade de propileno, visto que o catalisador de Fe/Mo possui baixa atividade de hidrogenação.

Para melhor compreender os caminhos reacionais da reação de hidrogenólise do glicerol a propileno, foram feitos experimentos para reagir possíveis intermediários da reação. Utilizou-se o 1,2-propanodiol, o 1,3-propanodiol, o 2-propanol e o 3-propanol. (MOTA et al., 2016). Os resultados de conversão e seletividade estão na Tabela 4.

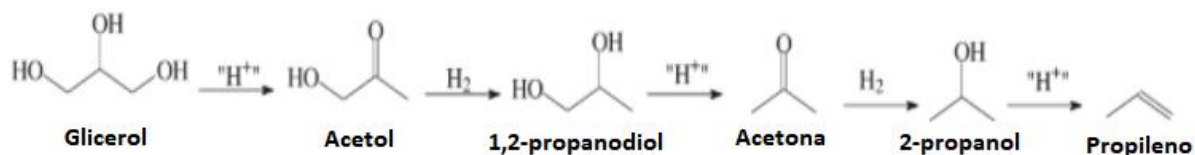
**Tabela 4** Conversão e seletividade dos produtos da hidrogenólise de possíveis intermediários da rota de formação de propileno a partir do glicerol (T = 300°C, pressão atmosférica, razão entre as vazões de H<sub>2</sub>:álcool de 40 mL/min:0.0010mL/min, massa de catalisador = 50 mg).

Seletividade	Intermediários Testados			
	1,2-Propanodiol	1,3-Propanodiol	2-Propanol	1-Propanol
propileno	57%		71%	48%
1-Propanol	4%	32%		
2-Propanol	31%			
Propanal		45%		52%
Acetona			29%	
Acetol	4%			
Metanol	4%	23%		
Conversão	57%	12%	90%	9%

Fonte: adaptada de Mota et al. (2016).

A partir dos dados da Tabela 4, concluiu-se que a desidratação das hidroxilas secundárias é favorecida em relação à das primárias sob catálise de Fe/Mo. Foi possível também sugerir que a principal rota de formação de propileno a partir do glicerol passa pelos intermediários 1,2-propanodiol e 2-propanol, como mostrado na Figura 18.

**Figura 18** Caminho reacional sugerido para a rota principal da hidrogenólise do glicerol a propileno.

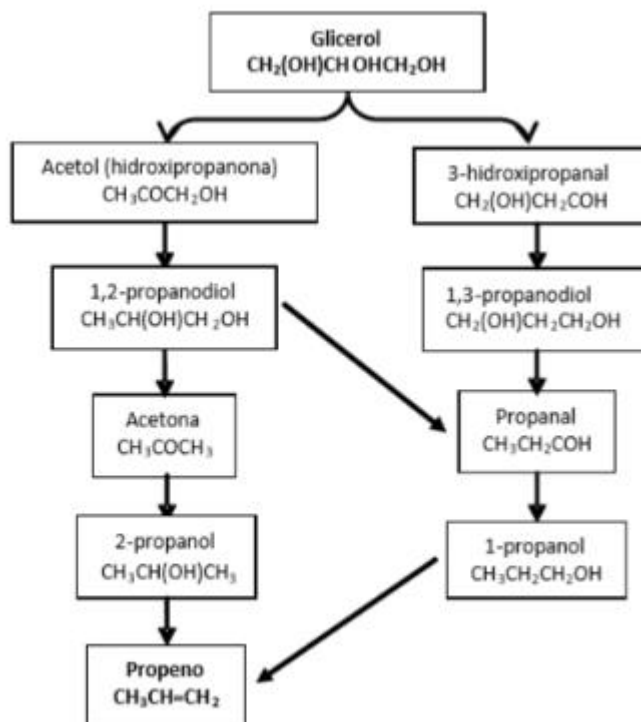


Fonte: adaptado de Cerón (2017).

Dando continuidade a esse trabalho, Cerón (2017) partiu da hipótese da existência de duas rotas de formação de propileno (Figura 19), uma principal e outra secundária, semelhantes às citadas anteriormente, para realizar testes reacionais com os intermediários dessas rotas e desenvolver análises termodinâmicas com o objetivo

de obter constantes de equilíbrio e entender quais os prováveis mecanismos de reação na hidrogenólise do glicerol a propileno.

**Figura 19** Proposta inicial da rota de reações envolvidas na hidrogenólise do glicerol a propileno.



Fonte: Cerón (2017).

Os reagentes utilizados por Cerón (2017) em seus experimentos foram 1,2-propanodiol, 1-3-propanodiol, acetol, acetona, 2-propanol e o 1-propanol. Os resultados de conversão e seletividade desses experimentos se encontram na Tabela 5.

**Tabela 5** Conversão de compostos (derivados do 1° e do 2° -OH) e seletividade de seus produtos (T = 300°C, fluxo de H 40mL/min, fluxo de comp. 0,06 mL/h, massa de catalisador = 0,05 g).

Seletividade	componente de análise					
	Acetol	1,2-PD	1,3-PD	Acetona	2-P	1-P
Metanol		4,2	22,8	5,4		
Etanol						
Propano						
propileno		56,9		63,3	86,3	47,7
2-propanol	86,1	31,4		23,1		
Acetona	13,9				13,7	
1,2-Propanodiol						
Acetol		3,4				
1-Propanol		4,1	32,3			
1,3-Propanodiol						
Propanal			44,9			52,3
1,3-Hidroxipropanal						
<b>Conversão</b>	17,5	56,8		5,8	74	

Fonte: adaptado de Cerón (2017).

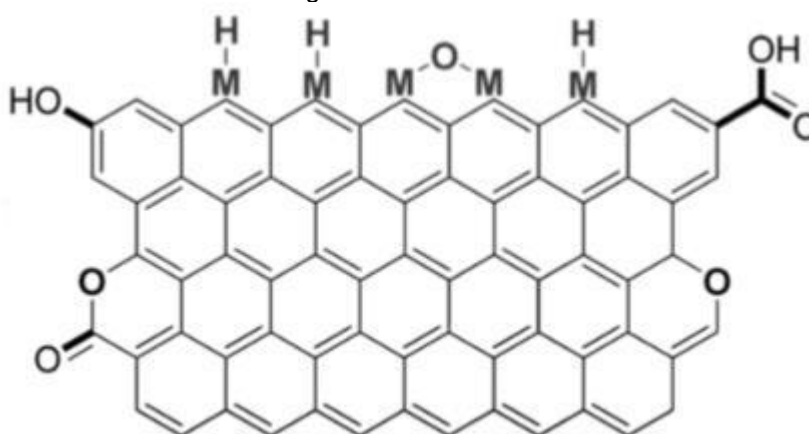
Os dados da distribuição dos produtos e da conversão de cada reagente permitiram a Cerón (2017) obter os seguintes resultados:

- Identificação das reações de desidratação mais favoráveis nos álcoois intermediários;
- identificação da reversibilidade de algumas reações, por exemplo entre a acetona e o 2-propanol, o acetol e o 1,2-propanodiol, e o 1,3-hidroxipropanal e o 1,3-propanodiol;
- fortalecimento da hipótese da principal rota de produção de propileno proposta;
- proposição de caminhos reacionais para a formação de certos compostos intermediários, por exemplo a interconversão entre o 1-propanol, o 2-propileno e o propanal (ESAN; TRENARY, 2017), e a desidratação do 1,2-propanodiol diretamente a 2-propanol sem passar pela acetona;

- identificação de interações dos reagentes com o catalisador, como a maior afinidade do mesmo pelo grupo hidroxila e baixa afinidade ao grupo carbonila.

De acordo com os resultados, Cerón (2017) descreveu a superfície catalítica de acordo com o modelo proposto por Gonçalves (2012). A superfície do catalisador de Fe-Mo/CA é composta por funções ácida e metálica que atuam de forma sinérgica na hidrogenólise. Ela apresenta espécies metálicas reduzidas e na forma de óxidos metálicos parcialmente reduzidos ligados quimicamente ao suporte de carvão ativado, representado pela sigla CA. Esse modelo está apresentado na Figura 20.

**Figura 20** Modelo proposto de estrutura de sítio catalítico do catalisador para a hidrogenólise de glicerina.



Fonte: Gonçalves (2012).

Agrupando todos os dados reacionais e as informações obtidas na literatura, Cerón (2017) montou um esquema das possíveis reações envolvidas na hidrogenólise do glicerol ao propileno (Figura 21). Setas vermelhas correspondem à desidratação dos componentes, setas verdes são hidrogenação/desidrogenação, setas azuis correspondem à hidrogenólise e seta roxa à isomerização. As setas com maior resolução e ponteadas correspondem ao caminho reacional mais conveniente para o glicerol ser transformado a propileno, segundo os resultados obtidos.



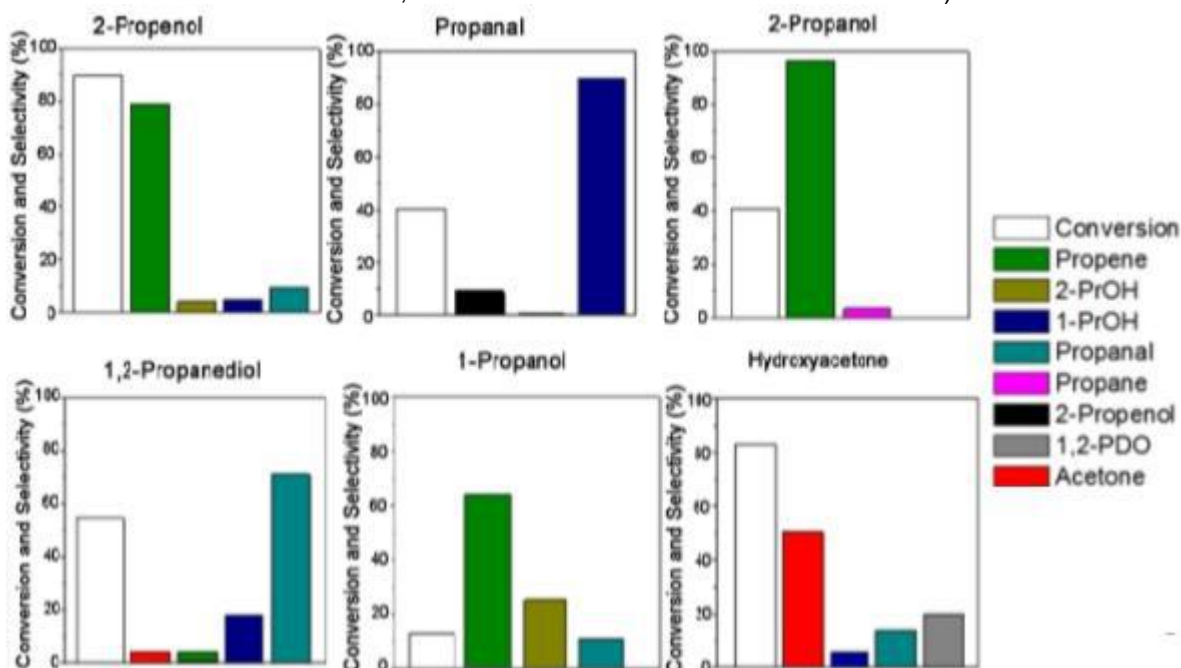
ao de Fe/Mo e boa seletividade a propileno, no entanto a seletividade do catalisador de Fe/Mo foi superior.

Ao variar os parâmetros reacionais, foram obtidas nas condições mais favoráveis de 8 MPa e 300 °C, após 6h de reação, 88% de conversão do glicerol e 76% de seletividade a propileno. O propileno foi obtido com 100% de seletividade na fase gasosa, enquanto a fase líquida era formada por compostos oxigenados. Ao observar a composição dos produtos ao longo do tempo de reação, foi possível formular hipóteses sobre os caminhos reacionais (ZACHAROPOULOU; VASILIADOU; LEMONIDOU, 2015).

A principal rota de formação de propileno sugerida foi via formação de acroleína, 2-propilenol e desidratação direta do mesmo a propileno. Uma rota secundária seria a de formação de acetol, propileno glicol, 2-propanol e propileno em sequência (ZACHAROPOULOU; VASILIADOU; LEMONIDOU, 2015).

Alguns anos depois, Zacharopoulou, Vasiliadou e Lemonidou (2018) publicaram um outro trabalho com o objetivo de desvendar de maneira mais precisa os mecanismos de reação da hidrogenólise do glicerol a propileno. Para tal realizaram-se testes reacionais com os subprodutos obtidos que seriam possivelmente intermediários da reação: o 2-propilenol, o propanal, 1-propanol, 2-propanol, hidroxiacetona (acetol), 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol. Os dados de conversão e seletividade estão representados na Figura 22.

**Figura 22** Performance catalítica (conversão e seletividade) dos possíveis intermediários de reação sob catálise de Mo/BC\_R ( $P(H_2) = 80$  bar,  $t = 2$  h,  $T = 300^\circ\text{C}$ , alimentação: solução aquosa de glicerol 2% em massa, razão mássica de catalisador/substrato = 0.2).



Fonte: Zacharopoulou, Vasiliadou e Lemonidou (2018).

Os dados da distribuição dos produtos e da conversão de cada reagente permitiram obter os seguintes resultados:

- concluiu-se que o principal mecanismo de formação de 2-propilenol é a partir de uma remoção simultânea das duas hidroxilas (CANALE et al., 2014; DETHLEFSEN et al., 2015) e não via formação de acroleína;
- fortaleceu-se a hipótese de que a desidratação do 2-propilenol seguida de hidrogenação seria a principal rota de formação de propileno;
- identificou-se uma rota secundária de produção de propileno passando pelos intermediários hidroxiacetona e 2-propanol;
- identificou-se reações de isomerização e interconversão entre os intermediários estudados;
- observou-se que a quebra da ligação C-O foi mais favorecida em relação à da C=O nas condições reacionais.

Ambas as linhas de pesquisa apresentadas anteriormente, apesar de obterem resultados divergentes, reuniram dados que permitiram ampliar os conhecimentos a respeito dos mecanismos reacionais da hidrogenólise do glicerol a propileno. Contudo, neste trabalho, para fins de simulação, optou-se por seguir a rota



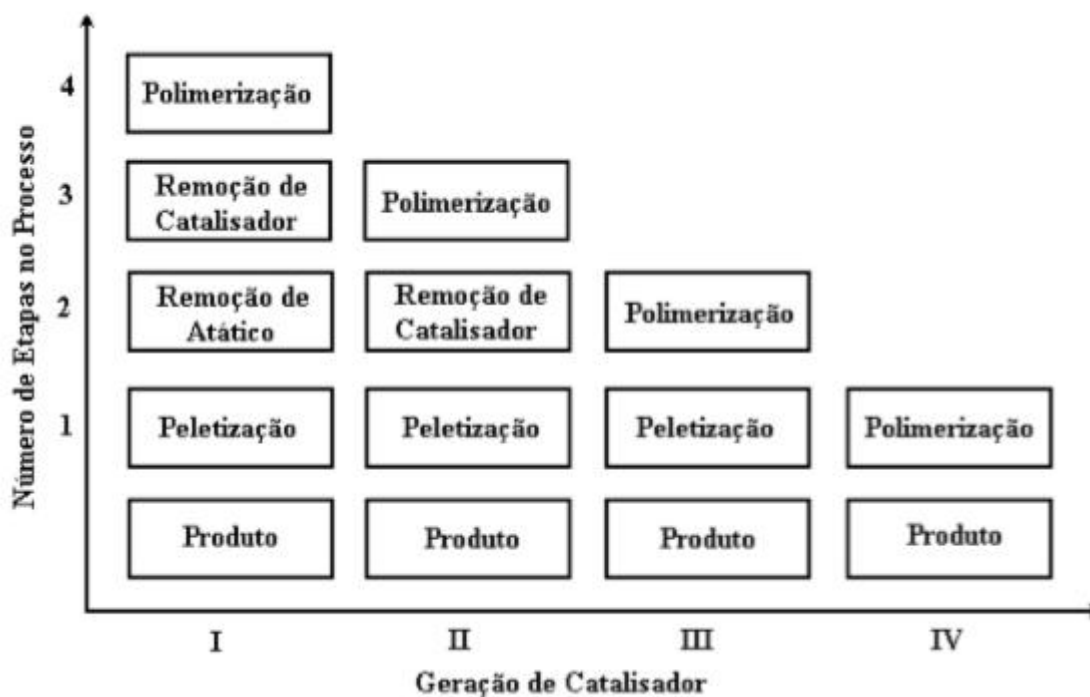
desenvolvida por Mota et al. (2016), uma vez que possui melhores resultados de conversão e seletividade a propileno, o reator usado nos experimentos opera em modo contínuo e é complementada pelo trabalho de Cerón (2017).

## **2.8. Polimerização do propileno**

### **2.8.1. Catalisadores Ziegler-Natta**

Os catalisadores desempenham um papel fundamental na polimerização do propileno. As características do sistema catalítico não influenciam apenas no rendimento da reação, mas também nas características do polímero formado. Desde a criação dos primeiros catalisadores para polimerização de olefinas desenvolvidos por Karl Ziegler e Giulio Natta (1953-1954), houve uma grande evolução dos mesmos, permitindo, além de melhoras no rendimento e especificidade, eliminar etapas de alto custo nos processos como a remoção do catalisador e a purificação do polímero (KASHIWA, 2004). A seguir serão apresentadas as diversas inovações dos catalisadores de polimerização, denominados de catalisadores Ziegler-Natta, caracterizados por gerações que diferem entre si principalmente em termos de atividade catalítica, índice de isotaticidade do produto formado, estereoespecificidade e morfologia do polímero produzido, de acordo com a Figura 23.

Figura 23 Etapas no processo de produção de PP para cada geração de catalisadores.



Fonte: Reginato (2001).

### 2.8.1.1. Catalisadores de primeira geração

Os catalisadores de primeira geração, também chamados de catalisadores convencionais, consistem basicamente de tricloreto de titânio sólido ( $TiCl_3$ ) co-cristalizado com um haleto de alumínio ( $AlCl_3$ ), como resultado da redução do  $TiCl_4$  com um composto organo-alumínio (cloreto de dietil-alumínio (DEAC)- $AlCl_2Et_2$ , ou cloreto de trietilalumínio (TEA- $AlClEt_3$ ) (MOORE, 1996).

Os catalisadores convencionais apresentam baixa produtividade (0,8 - 1,2 kg PP/g de catalisador) e índice de isotaticidade do polipropileno que varia de 70 a 90%. O polímero obtido como produto ao utilizar catalisadores de primeira geração necessita passar por etapas de purificação e separação do polímero atático para atingir as propriedades mecânicas desejadas. A baixa atividade é explicada pelo fato de apenas átomos da superfície da partícula de catalisador estarem acessíveis à ação do alquil-alumínio para a formação de sítios ativos. Estes átomos de Ti apresentam apenas uma pequena fração do total de átomos presentes na partícula (1 a 4%), de maneira que esse problema inspirou a segunda geração de catalisadores Ziegler-Natta (ODIAN, 2004).

### **2.8.1.2. Catalisadores de segunda geração**

Os catalisadores de segunda geração diferenciam-se dos catalisadores Ziegler-Natta convencionais por dois fatores principais: a deposição do catalisador sobre um suporte inerte, com  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ ; e o tratamento químico com doadores de elétrons (por exemplo, di-n-butil éter), que são introduzidos na etapa de moagem do catalisador. Essas modificações geraram catalisadores mais ativos e estereoespecíficos, resultando em isotaticidade em torno de 95% e área específica superior a  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  (REGINATO, 2001).

### **2.8.1.3. Catalisadores de terceira geração**

Os catalisadores de alto rendimento ou catalisadores Ziegler-Natta de terceira geração apresentam como principais características o uso de um suporte de  $\text{MgCl}_2$  e a introdução do doador de elétrons interno como componente efetivo e de um doador de elétrons externo. Esses doadores são bases de Lewis como, por exemplo, ésteres, silanos e aminas, adicionados com o intuito de eliminar sítios de polimerização inespecíficos para obter maior grau de isotaticidade no polímero final. O aumento de atividade causado pelo uso do suporte de  $\text{MgCl}_2$  permitiu eliminar a etapa de extração do catalisador e obter maior controle da morfologia das partículas do polímero. Entretanto, o produto obtido ainda possuía quantidades significativas de polímero atático, não permitindo a eliminação da etapa de separação do mesmo (MOORE, 1996).

### **2.8.1.4. Catalisadores de quarta geração**

Os catalisadores de quarta geração foram obtidos a partir do desenvolvimento de novas combinações e doadores de elétrons, os diésteres (doadores internos) e silanos (doadores externos), além de possuírem suporte esférico. Essas mudanças trouxeram altos rendimentos e elevada isotaticidade, permitindo a comercialização do polímero atático formado juntamente com o isotático, sem prejudicar as propriedades mecânicas do produto. Em alguns casos permitiu-se também eliminar a etapa de peletização do polímero, visto que a morfologia do mesmo já era orientada pelo formato esférico do catalisador (REGINATO, 2001).

### **2.8.1.5. Catalisadores de quinta geração**

Na segunda metade da década de 80, foi descoberto um novo tipo de doador de elétrons interno, os 1,3-diéters, promovendo altos índices de isotaticidade e rendimentos ainda maiores, sem a necessidade de adicionar um doador externo. Essa melhoria foi bastante significativa e por isso levou à criação de uma nova classe de catalisadores, os catalisadores de quinta geração (MOORE, 1996).

### **2.8.1.6. Catalisadores de sexta geração: metallocenos**

Os catalisadores de sexta geração são conhecidos também como catalisadores metallocênicos. Os compostos metallocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição dos grupos IV a VIII da Tabela Periódica, em geral zircônio, titânio ou háfnio, ligados a pelo menos um anel aromático, substituído ou não, através de ligações do tipo  $\pi$ , formadas por um elétron do metal de transição e um elétron compartilhado por todos os átomos de carbono do anel, sendo necessária a presença de um cocatalisador para que esses complexos possam atuar como catalisadores. Em geral utiliza-se o metilaluminoxano (MAO). Esse grupo de catalisadores demonstrou alta especificidade e rendimento e possibilitou a produção de polímeros com propriedades não obtidas até então, gerando grande interesse tanto na indústria como na academia (MARQUES et al., 1998).

## **2.8.2. Processos de polimerização de propileno**

Juntamente com a evolução dos catalisadores de polimerização, surgiram também tecnologias em termos de processos para a produção de polipropileno e outros polímeros. Algumas das técnicas tradicionais de polimerização são: em massa, solução, suspensão, lama, emulsão e precipitação. O uso de cada uma delas depende do catalisador utilizado e do produto que se deseja obter. Vale destacar que atualmente existem diversas variações dos processos tradicionais, muitas delas utilizadas industrialmente e protegidas por patentes, caracterizadas por novos modelos de reator, catalisadores que permitem moldar o polímero formado e obter alta eficiência, processos que permitam a produção de diferentes *grades*

simultaneamente, entre outras tecnologias que visam a eliminação de etapas e redução de custos (FONTOURA, 2016).

Para a escolha adequada da tecnologia a ser utilizada na simulação da produção de polipropileno homopolímero isotático, fez-se uma breve revisão de alguns dos tipos de polimerização utilizados para produção de polipropileno e das principais etapas associadas a cada um deles.

### **2.8.2.1. Polimerização em solução**

Na polimerização em solução, utiliza-se como solvente um hidrocarboneto alifático em um reator de autoclave agitado. As pressões são geralmente acima de 100 bar, a temperatura em torno de 250 °C e o tempo de residência é curto, com o objetivo de manter o polímero formado em solução. Além disso, esse processo necessita de catalisadores especiais que resistam a essas condições. A vantagem do processo são as boas condições de transferência de calor e massa, no entanto ele não permite a formação de cadeias com grande massa molecular devido ao fato de a viscosidade do meio se tornar muito elevada com o aumento desse parâmetro.

Além disso, o custo para reciclar o solvente após a reação é elevado, de maneira que esse processo foi eventualmente substituído pela polimerização em fase gasosa e em lama na indústria. O único processo utilizado industrialmente para produzir polipropileno que opera em solução é o Eastman, o qual utiliza um catalisador alternativo de hidreto de lítio e alumínio ( $\text{LiAlH}_4$ ). Este processo apresenta remoção do monômero não reagido por despressurização e a solução polimérica é concentrada em uma série de evaporadores de solvente (REGINATO, 2001) .

### **2.8.2.2. Polimerização em lama**

Na polimerização em lama utilizam-se solventes orgânicos (usualmente hidrocarbonetos como hexano, heptano e tolueno) para solubilizar o monômero. Já o polímero formado é insolúvel no meio e precipita. Os catalisadores podem ser solúveis ou heterogêneos. Como principal ganho, o modelo em lama elimina problemas de transferência, possibilitando um excelente controle da temperatura. Por outro lado, tem como desvantagens a necessidade de reciclar o solvente, o que consome muita

energia; taxa de polimerização reduzida, pelo inchamento do polímero; e necessidade de purificação mais completa do produto final (SEVERN et al., 2005).

Um exemplo de processo em lama é o processo Hercules, composto por uma série de reatores de mistura perfeita e utilizada para produção comercial de homopolímeros, copolímeros aleatórios e copolímeros de impacto com catalisadores Ziegler-Natta (SOARES; HAMIELEC, 1996).

### **2.8.2.3. Polimerização em fase gasosa**

A polimerização em fase gasosa tem como meio reacional o catalisador sólido, o monômero na forma de gás e o polímero sendo formado sobre os sítios ativos do catalisador, sob elevada agitação. A agitação pode ser do tipo mecânica ou por fluidização do leito. A maior dificuldade nesse tipo de reação é o controle da temperatura, visto que a reação ocorre rapidamente e a transferência de calor não é muito favorecida. Para contornar esse problema, muitas vezes utilizam-se compostos líquidos voláteis para diluir o meio e facilitar a transferência de calor. Outra opção é fazer a recirculação do monômero que é condensado fora do reator e introduzido novamente, promovendo a agitação e resfriamento do meio reacional.

Esse é o mais moderno e recente processo de polimerização de propileno, sendo os principais processos desse tipo o Novolen, que apresenta um agitador mecânico e recirculação do monômero, e o Unipol, que opera com leito fluidizado. Ambos podem produzir de homopolímeros a copolímeros de alto impacto, e não necessitam de etapas de remoção do catalisador nem separação do polímero atático, devido à alta eficiência (FONTOURA, 2016).

### **2.8.2.4. Polimerização em massa**

A polimerização em massa é o processo mais simples, em que são adicionados apenas o monômero em fase líquida e o catalisador, e um iniciador se necessário. As condições reacionais devem manter o monômero no estado líquido. Conforme a cadeia polimérica aumenta, muitas vezes o polímero perde solubilidade e se solidifica, ficando em suspensão, o que facilita a separação do produto final. A principal vantagem é a simplicidade do meio reacional, não sendo necessários processos

dispendiosos de separação após a reação e levando a um maior rendimento e pureza do polímero.

A maior desvantagem deste tipo de processo é que, conforme a polimerização se desenvolve no reator, a viscosidade aumenta, dificultando a transferência de calor e massa e podendo trazer problemas para resfriar o reator, visto que a reação de polimerização de compostos vinílicos como o propileno é bastante exotérmica. Para contornar esses problemas, utilizam-se reatores de tamanho reduzido, concentrações de catalisador ou iniciador menores, condições de temperatura mais brandas e mantêm-se sempre uma quantidade de polímero no reator, mesmo no início da reação, para “diluir” o meio reacional e a reação não ocorrer de maneira brusca (FONTOURA, 2016; ROSA, 2013). Os principais processos de polimerização em massa são:

- Rexall, desenvolvido numa parceria da Rexall Chemicals com a El Paso;
- Hypol, desenvolvido pela Mitsui Chemicals;
- Spheripol, desenvolvido pela Basell, atual LyodellBasell.

O processo Spheripol foi o escolhido para ser utilizado na simulação deste trabalho e, portanto, será descrito separadamente e de maneira mais aprofundada na Seção 2.8.2.5, onde serão destacados os motivos que levaram a tal escolha.

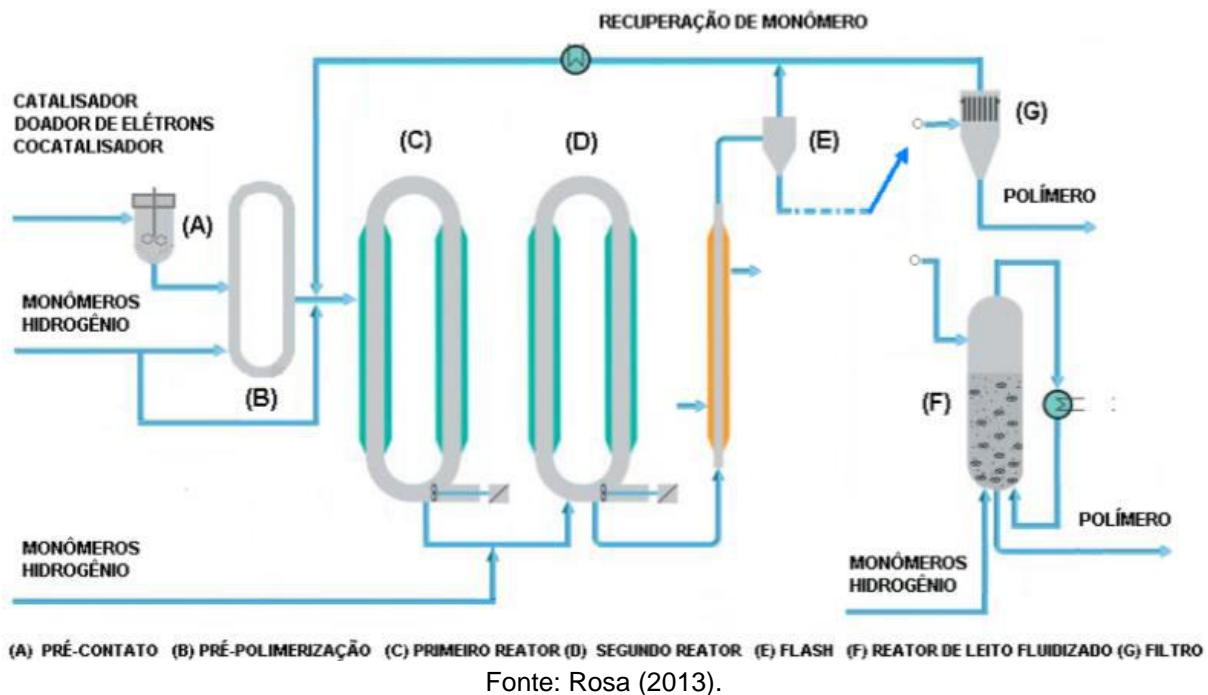
#### **2.8.2.5. Processo Spheripol**

O processo Spheripol é um tipo de polimerização em massa que surgiu a partir do momento em que os catalisadores Ziegler-Natta evoluíram passando a obter alto rendimento e seletividade, de maneira a eliminar a necessidade de uma etapa de separação do polímero atático, e o próprio monômero passou a fazer o papel de solvente na reação (HYANEK et al., 1995). Este processo tem como destaque tecnológico o uso de reatores tipo *loop*, que possuem duas seções tubulares principais conectadas entre si de maneira a formar um *loop* (reciclo).

A remoção de calor no processo Spheripol durante a reação é feita por encamisamento das partes retas do reator e a agitação é promovida por uma bomba axial colocada na base do reator, que faz com que a mistura reacional seja recirculada para evitar a formação de gradientes de temperatura e concentração na direção radial

e axial (DE LUCCA et al., 2008). Usualmente utilizam-se dois reatores tipo *loop* em série para produzir homopolímeros de polipropileno, podendo ser implementado um terceiro reator em fase gasosa com o objetivo de produzir copolímeros (REGINATO, 2001). Na Figura 24 pode-se visualizar um fluxograma do processo.

**Figura 24** Processo de polimerização em massa (Spheripol).



As principais vantagens desta tecnologia são a possibilidade de operação com altas concentrações de monômero, a eliminação da etapa de recuperação do solvente, a operação em condições mais brandas de temperatura e pressão, as altas taxas de transferência de calor provocadas pela velocidade de escoamento da mistura reacional e pela relação volume/área do reator e a possibilidade de operação com altas concentrações de polímero (até 60% em massa) (FERRERO, A.; CHIOVETTA, 1990; REGINATO, 2001).

O processo Spheripol foi escolhido para ser utilizado neste trabalho de simulação devido às vantagens citadas anteriormente, à maior simplicidade do sistema reacional, uma vez que o próprio monômero atua como solvente, e à possibilidade de produzir tanto homopolímeros de propileno como copolímeros e outras variações com diferentes propriedades e aplicações. Além disso, há na literatura outros trabalhos envolvendo simulação e modelagem de reatores tipo *loop* como os usados nesse processo, de maneira que existem diversas opções de modelos e uma ampla quantidade de dados disponíveis.



O processo apresenta seis etapas: pré-tratamento e preparo do sistema catalítico, pré-polimerização, polimerização, separação da fase líquida, recuperação do monômero, e secagem do polímero e extrusão.

#### **2.8.2.5.1. Etapas do processo Spheripol**

A primeira etapa do processo Spheripol consiste no preparo e pré-tratamento do catalisador. O sistema catalítico é formado por um catalisador Ziegler-Natta de titânio suportado em cloreto de magnésio, um co-catalisador, geralmente o trietil alumínio, e um doador de elétrons, que é uma base de Lewis, geralmente um silano ou éster. A ativação do catalisador é feita através da mistura desses componentes em um pequeno vaso agitado adicionando-se um veículo, usualmente vaselina sólida (REGINATO, 2001). O tempo de residência, a temperatura e a velocidade de agitação nessa etapa influenciam o rendimento da reação e a isotaticidade do polímero formado (MERQUIOR; LIMA; PINTO, 2003).

A etapa seguinte é a pré-polimerização do propileno, que ocorre em um reator de *loop* menor, também chamado de *baby loop*, a condições mais brandas de pressão e temperatura. Sua principal função é formar uma camada delgada de polímero sobre o catalisador, a fim de assegurar uma boa morfologia do polímero gerado ao final do processo. Essa etapa é importante, pois evita a quebra do catalisador em fragmentos, que pode ser ocasionada pela alta taxa de polimerização inicial nas condições normais de polimerização, o que poderia levar à formação de partículas pequenas e disformes de polímero (MERQUIOR; LIMA; PINTO, 2003).

A terceira etapa é a polimerização em si, na qual monômero, o sistema catalítico e o hidrogênio são alimentados de forma contínua no primeiro reator de polimerização. As condições típicas de operação são temperatura de 70 °C e pressão de 35 atm. A conversão obtida está relacionada à temperatura de operação e ao tempo de residência. Quantidades especificadas de monômero e hidrogênio são adicionadas à corrente de saída do primeiro reator, que é então alimentada no segundo reator de polimerização. O tempo de residência usualmente fica na faixa de 1 a 2 h. O reator pode atingir altas taxas de produtividade (400 kg polipropileno/h/m<sup>3</sup>) com relativamente baixo custo energético (30 kW por tonelada de polipropileno) (HYANEK et al., 1995; REGINATO, 2001).

A corrente de saída do segundo reator possui em sua composição o polímero formado e o restante de monômero não reagido, além de hidrogênio e propano em menores proporções. Esse produto gerado é direcionado para um vaso de *flash* através de uma tubulação com aquecimento (*flash pipe*), onde a maior parte do monômero é evaporada e separada do polímero. Em seguida é realizada uma filtração para remover as partículas de monômero ainda adsorvidas no polímero. O monômero removido nessas etapas é purificado e reciclado. O polímero filtrado é tratado com vapor de água (veneno para catalisadores Ziegler-Natta) para desativação do catalisador (LUCCA, 2007; MOORE, 1996).

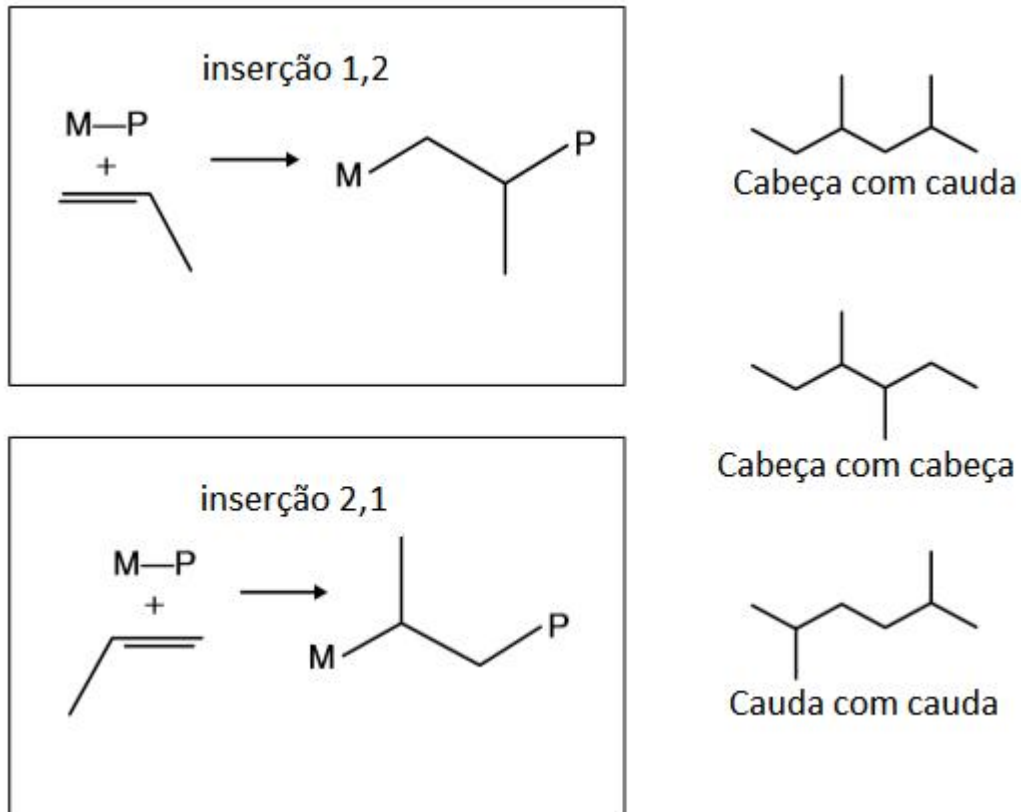
A etapa final é a secagem do polímero em um reator de leito fluidizado com uma corrente de gás nitrogênio aquecido. Enfim, o polímero está pronto para ser armazenado na forma de esferas ou ser direcionado para uma extrusora para ser transformado em pellets, que é a forma em que é usualmente comercializado o polipropileno (LUCCA, 2007; MOORE, 1996).

### **2.8.3. Mecanismo da reação de polimerização**

A reação de polimerização de propileno estudada neste trabalho utiliza catalisadores Ziegler-Natta e, portanto, é uma polimerização por coordenação. Devido ao fato do propileno ser um monômero assimétrico, o polipropileno obtido por polimerização pode apresentar diferentes configurações estereoquímicas. As mais comuns são o polímero isotático, sindiotático e atático, sendo o isotático a forma dominante no mercado.

Além da estereoespecificidade, a maneira como o monômero é inserido na cadeia polimérica durante a reação pode gerar defeitos de regio-regularidade, como mostrado na Figura 25. Quando uma inserção do tipo 2,1 ocorre, uma posterior adição de monômero à cadeia fica prejudicada por impedimento estérico. A presença do hidrogênio na reação tem importante função na reativação de sítios que apresentam esse defeito por mecanismos de transferência de cadeia. A evolução dos catalisadores Ziegler-Natta permitiu alta seletividade tanto em estereoespecificidade quanto em regio-especificidade, melhorando as propriedades do produto formado (ASUA, 2007).

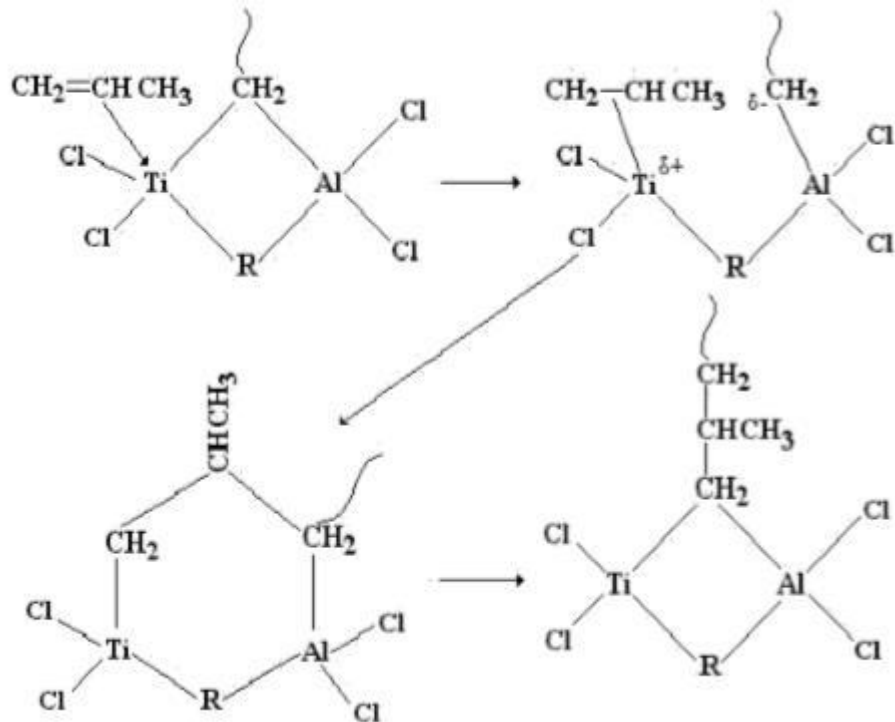
**Figura 25** Regio-regularidade na polimerização do propileno.



Fonte: Asua (2007).

A respeito do mecanismo de reação para polimerização do propileno, ainda não há um consenso sobre ele, mas existem algumas propostas. De acordo com o mecanismo bimetalico proposto por Natta (1961), a espécie ativa é um complexo no qual o Ti e o Al são ligados a um grupo alquil por uma ligação deficiente de elétrons. O monômero que apresenta uma ligação dupla coordena-se com o centro metálico e posteriormente é transferido para a cadeia em crescimento de acordo com o esquema mostrado na Figura 26 (REGINATO, 2001).

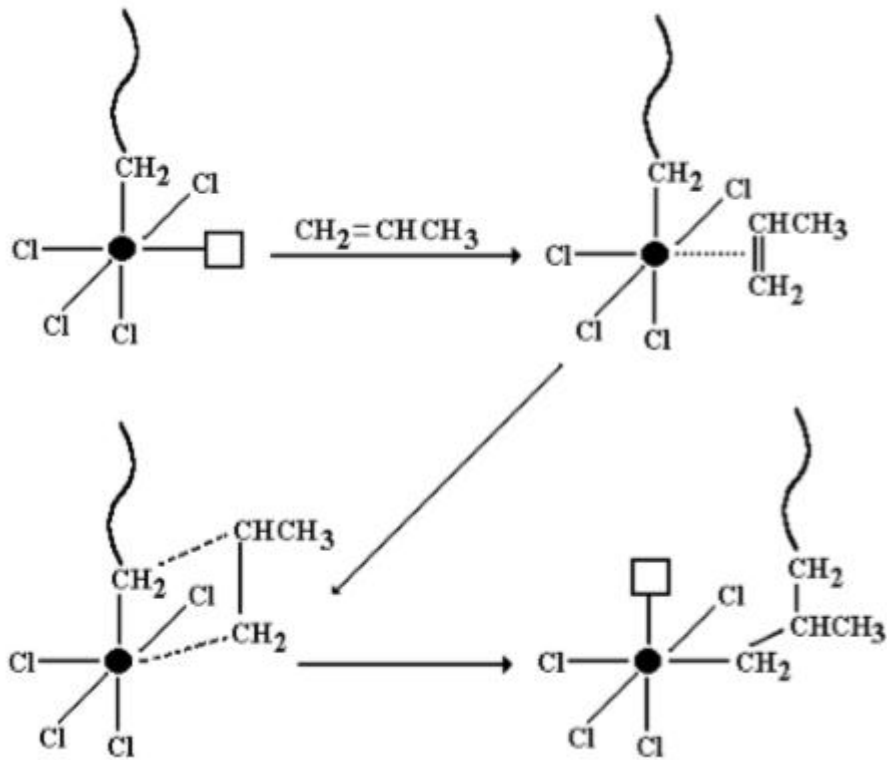
Figura 26 Mecanismo bimetalico para polimerização do propileno.



Fonte: Reginato (2001).

No mecanismo proposto por Cossee e Arlman (1973), a espécie ativa é um íon de Ti coordenado octaedricamente com uma posição vazia em que a molécula de propileno se insere via coordenação da sua ligação  $\pi$ . A transferência para a cadeia é feita de maneira semelhante ao descrito no modelo anterior e está demonstrada no esquema da Figura 27 (REGINATO, 2001).

Figura 27 Mecanismo monometálico para polimerização do propileno.



Fonte: Reginato (2001).

#### 2.8.4. Cinética da reação de polimerização

Para propor um modelo que representa a cinética de polimerização do propileno é necessário incluir não só o mecanismo da reação de polimerização, mas também os mecanismos de ativação de sítios do catalisador, iniciação da polimerização, propagação da cadeia, transferência de cadeia e desativação de sítios. As reações que representam cada uma dessas etapas são descritas pelas equações presentes na Tabela 6.

**Tabela 6** Conjunto de reações de polimerização.

Equações				Reação		
Cps Sítio potencial	+	Aa Agente de ativação	→	Po Sítio vago	Ativação do catalisador	
Po Sítio vago	+	M monômero	→	P1[M] Segmento ativo	Iniciação de cadeia	
P1[M1] Segmento ativo	+	M2 monômero	→	Pn+1[M2] Novo segmento ativo	Propagação de cadeia	
Pn	+	Atc Agente de transferência de cadeia	→	Po Sítio vago	+ [Dn] Cadeia morta	Transferência de cadeia
Pn ou Po	→	Cds Sítio morto	+	[Dn] Cadeia morta	Desativação do catalisador	

Fonte: autoria própria.

Além da cinética na superfície da partícula catalítica (microescala), também se deve considerar limitações dos fenômenos de transporte na região intrapartícula do polímero “vivo” (mesoescala) e na região *bulk* do reator (macroescala), regidos pelas propriedades do meio reacional e condições de temperatura e pressão no reator.

Sendo assim, uma modelagem matemática completa para a reação de polimerização do propileno deveria considerar uma descrição dos fenômenos que ocorrem desde a microescala até a macroescala. No entanto, a maioria dos modelos utilizados para descrever reatores industriais ignora grande parte desses efeitos. Em geral, esses modelos assumem que nas equações que descrevem a cinética de reação na superfície catalítica podem ser aplicados valores da região *bulk* para a temperatura e para as concentrações de monômero e de hidrogênio.

Essa hipótese poderia ser uma boa aproximação para um meio em que a transferência de calor e de massa fossem eficientes, como na polimerização em solução, mas pode levar a erros quando isso não é verdade, como na polimerização em massa, lama e em fase gasosa. Apesar disso, o esforço adicional requerido para integrar fenômenos de micro-, meso- e macroescala em um único modelo não leva necessariamente a melhores previsões do ponto de vista quantitativo. A incerteza contida nos parâmetros desses modelos é, em geral, alta demais para expressar de forma clara a participação dos fenômenos de transporte e da cinética pura da reação,

de maneira que, numa perspectiva de engenharia, os parâmetros apenas cinéticos fornecem resultados satisfatórios (ASUA, 2007).

Para modelar a cinética de uma reação de polimerização, dois objetivos principais devem ser levados em consideração. O primeiro é conseguir descrever a velocidade de consumo dos reagentes e de formação dos produtos, além dos efeitos termodinâmicos dessas reações. O segundo objetivo, diferentemente do anterior, é exclusivo para reatores de polimerização e envolve a descrição das etapas de formação da microestrutura do polímero gerado no reator.

Ao revisar diversos trabalhos relacionados à modelagem e simulação da polimerização de propileno aplicados ao processo Spheripol, percebeu-se que a modelagem cinética adotada, em geral, é simplificada, levando em consideração apenas as reações mais importantes. Alguns autores, como Zheng et al. (2011) e Reginato (2001 e 2003), optaram por abordagens mais complexas, utilizando múltiplos tipos de sítios catalíticos diferentes e outras reações como a reativação de sítios por hidrogênio, transformação de sítios e desativação do doador por envenenamento, respectivamente. Muitos levam em consideração as etapas de ativação de sítios do catalisador, iniciação da polimerização, propagação da cadeia, transferência de cadeia e desativação de sítios (FONTOURA, 2016; LUCCA, 2007; ROSA, 2013), porém alguns não consideram a etapa de ativação de sítios do catalisador (KIM et al., 2016; LEE et al., 2015; LUO et al., 2007).

Nas reações que envolvem poliolefinas é comum buscar a obtenção da distribuição de tamanhos de partícula (DTP), que pode ser utilizada para calcular propriedades de uso final do polímero produzido. Para tal, normalmente utiliza-se o método dos momentos direcionado para a resolução de balanços populacionais (FONTOURA, 2016).

Os balanços populacionais são simples balanços molares para as concentrações das moléculas de polímeros “vivos” e “mortos” dos vários tamanhos de cadeia presentes no reator. Uma vez que será definida uma equação para cada espécie no meio reacional, seria necessário resolver um sistema de milhares de equações para obter a solução completa do balanço populacional. Uma maneira de resolver esse sistema seria através de métodos de discretização, como o de diferenças finitas. No entanto, uma solução mais convencional e que exige menos esforço computacional é reescrever o sistema de equações em termos dos momentos de ordem zero, primeira e segunda ordem dos polímeros “vivos” e dos “mortos”. Dessa

maneira não é possível obter uma solução completa para a DTP, mas pode-se calcular a massa molecular média do produto polimérico, que permite o cálculo de alguns parâmetros importantes na classificação do polímero gerado, como o índice de fluidez (IF), o índice de polidispersividade (PDI) e a rigidez (ASUA, 2007).

### **2.8.5. Reatores tubulares de *loop***

Uma vez que os reatores de *loop* permitem alta área superficial e velocidade de recirculação, de maneira a promover uma boa taxa de transferência de calor e mistura do meio reacional, são muito aplicados em processos industriais para produção de polipropileno, em especial no processo Spheripol. Por ser bastante usado, diversos trabalhos acadêmicos procuram obter modelagens desse reator com o objetivo de simular o processo.

Uvarov e Tsevetkova (1974) foram pioneiros na modelagem matemática da polimerização em massa no reator de *loop*. Eles o modelaram como um CSTR, obtendo boas aproximações sob condições ideais com altas taxas de reciclo. Com objetivo de obter uma modelagem mais próxima da realidade, foram testadas diferentes combinações de reatores, e diferentes modelos para descrever como o crescimento da partícula polimérica afetava as propriedades do meio reacional e, conseqüentemente, a reação em si e as características do produto formado. A utilização de balanços populacionais associados a modelos dinâmicos permitiu o acompanhamento de características da distribuição de tamanhos de partícula do produto final e das condições reacionais ao longo do reator e promoveu grandes avanços nos modelos. Alguns modelos que merecem destaque serão mencionados a seguir.

Reginato, Zacca e Secchi (2003) utilizaram um reator CSTR não ideal para simular o reator de *loop* associado ao processo Spheripol de polimerização do propileno. A não idealidade do reator CSTR leva em conta que a concentração no interior do reator é diferente da concentração da saída do mesmo. Para representar esse fenômeno, os autores introduziram o conceito de fator de descarga, definido como a razão entre a fração mássica de polímero que sai do reator e a que se encontra no seu interior. Assim foram obtidos resultados mais acurados do que com o CSTR tradicional, necessitando de um esforço computacional menor do que o envolvido em modelos de reatores tubulares.



De Lucca et al. (2008) modelaram o reator de *loop* como duas seções tubulares interconectadas por uma bomba de recirculação. Um modelo matemático distribuído foi utilizado para representar o sistema e a trajetória dinâmica da produtividade, do índice de fluidez (IF) e da quantidade de xilenos solúveis (XS), durante as transições de tamanho de cadeia molecular (*grades*) dos polímeros. Além disso, este foi o primeiro trabalho na área a obter uma validação dos resultados do modelo com dados industriais.

Zheng et al. (2011) utilizaram os *softwares* de processos Polymers Plus e Aspen Dynamics para simular o reator de *loop* no processo Spheripol desenvolvido pela Basell para produção de polipropileno. Os autores compararam dois modelos para a modelagem do reator de *loop*: um que utiliza um CSTR comum e um segundo que utiliza dois reatores tubulares encamisados para as seções verticais e outros dois reatores tubulares adiabáticos para as seções horizontais do reator. Foi utilizada para representar características físicas e termodinâmicas do sistema a equação de estado PC-SAFT. A modelagem cinética pressupôs a existência de diferentes tipos de sítio.

O modelo dinâmico no trabalho de Zheng et al. (2011) foi gerado a partir da exportação do modelo em estado estacionário desenvolvido no Polymer Plus para o ambiente Aspen Dynamics e foi criada uma malha de controle para a planta. A validação do modelo foi feita através da comparação dos resultados com dados industriais de índice de polidispersividade (PDI), índice de fluidez (IF) e de distribuição de massa molecular. A partir dos resultados foi possível concluir que, para razões de reciclo superiores a 20, a temperatura ao longo do conjunto de reatores tubulares não apresenta variações significativas e a distribuição da massa molecular polimérica é próxima à gerada pelo CSTR. Dessa maneira concluiu-se que, para fins de simulação, o CSTR pode ser utilizado para representar o reator de *loop*, produzindo resultados válidos para caracterizar o produto formado.

Em seu trabalho, Lee et al. (2015) simularam no *software* gPROMS a homopolimerização de propileno de acordo com o processo Spheripol, utilizando um reator CSTR para modelar o reator de *loop* e validando seus dados de acordo com referências da literatura. O método dos momentos foi empregado para prever a massa molecular média, o PDI e o MFI. O modelo termodinâmico usado para descrever o meio reacional foi o de Flory-Huggins. Como diferencial, os autores realizaram uma simulação dos métodos de separação e tratamento do polímero formado usando o *software* PRO/II e, através da ferramenta CAPE-OPEN, conectaram os dados da

modelagem em estado estacionário obtida no gPROMS na interface do PRO/II. Com isso os autores geraram um modelo de múltiplas escalas para o processo industrial como um todo, validando os resultados com dados industriais.

Fontoura (2016) utiliza uma modelagem baseada em um reator tubular não-isotérmico, com sistema bifásico, reciclo, dispersão axial e variação do tamanho de partícula. Esse trabalho tinha como objetivo principal explorar a influência das limitações nos fenômenos de transporte de calor e massa entre fases na função de distribuição de partículas gerada pelo modelo. Concluiu-se que a descrição desses fenômenos se torna importante para situações em que o grau de mistura é baixo (velocidades de escoamento menores do que 5 cm/s), porém quando sob altas razões de reciclo a distinção de fases não é relevante e a mistura comporta-se como um fluido.

Kim et al. (2016) usaram o pacote gPROMS para realizar uma modelagem matemática e simulação dinâmica do processo Spheripol. Para simular o reator de *loop*, foi utilizado um reator tubular com camisa de resfriamento e reciclo. A partir da simulação foi possível prever o comportamento de importantes variáveis de processo ao longo do tempo, como concentração, densidade, temperatura, vazão molar, conversão e massa molecular das cadeias poliméricas.

A princípio, para escolher o modelo a ser usado como referência neste trabalho, tomou-se como principais referências os trabalhos de Lee et al. (2015), Zheng et al. (2011) e o de Kim et al. (2016), que apresentaram simulações em simuladores de processo.

O trabalho de Zheng et al. (2011), apesar de usar um modelo cinético mais completo e ser realizado no simulador Aspen Plus® v8.8, não forneceu os dados das correntes de entrada do processo de maneira a impedir a sua reprodução. Já o de Lee et al. (2015) foi descartado por usar o modelo termodinâmico de Flory-Huggins que, segundo o manual do Aspen Plus® v8.8, embora consiga representar a polimerização de compostos apolares, não é indicado para sistemas com alta pressão. Escolheu-se então o trabalho de Kim et al. (2016) como referência para a simulação, que, embora use uma cinética mais simples e não especifique o modelo termodinâmico utilizado, fornece dados detalhados das correntes de processo.

### 3. Preparação do ambiente de simulação

Ambas as simulações foram realizadas no simulador comercial Aspen Plus® v8.8. Antes de realizar a simulação em si, é preciso preparar o ambiente de Propriedades, onde é feita a escolha do pacote termodinâmico adequado e a obtenção de dados de parâmetros e propriedades para as espécies químicas presentes nos processos. Esses valores foram obtidos a partir do Aspen Plus® v8.8, que possui diversas bases de dados para diferentes modelos e componentes.

Para a simulação do processo de polimerização foi necessário usar a ferramenta Aspen Polymers®, contida no simulador dentro do ambiente de Propriedades. Com o objetivo de esclarecer o funcionamento dessa ferramenta, será realizado um maior detalhamento das etapas na construção dessa simulação e do uso da interface do programa.

#### 3.1. Modelo termodinâmico

A escolha de um modelo termodinâmico adequado para cada tipo de sistema é essencial para que o equilíbrio de fases e o comportamento de misturas seja simulado de acordo com a realidade, proporcionando um cálculo correto das propriedades das correntes e dos equipamentos de separação.

Os modelos termodinâmicos podem ser divididos em duas grandes classes, que são as equações de estado (EdE) e os modelos de coeficiente de atividade. Na simulação de polimerização, a natureza polimérica das espécies envolvidas e as condições de alta pressão limitam o uso de modelos de coeficiente de atividade, levando à necessidade do uso de uma equação de estado. Além de suportar bem essas condições, uma EdE pode calcular simultaneamente a densidade e entalpia das fases, além do equilíbrio líquido-vapor de forma contínua (YOUNG et al., 2018).

O comportamento das propriedades termodinâmicas de um polímero difere significativamente do de uma molécula normal. Um modelo que apresenta excelentes resultados na predição dessas propriedades é o PC-SAFT, uma extensão do modelo SAFT com modificações específicas para representar polímeros. O modelo SAFT busca representar a energia de Helmholtz residual a partir de um termo de referência e um outro termo que caracteriza contribuições de perturbações. O modelo PC-SAFT

diferencia-se principalmente na maneira como é calculado o termo de perturbação, no qual a contribuição de interações atrativas é calculada tomando como referência um fluido formado por cadeias de esferas rígidas, ao invés de apenas esferas rígidas dispersas como acontece no modelo SAFT original. Dessa maneira se consegue uma representação mais realista do comportamento termodinâmico de misturas com moléculas de cadeias longas, como os polímeros (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2009).

Pelas razões citadas anteriormente, escolheu-se o modelo PC-SAFT para ser utilizado simulação da etapa de polimerização. No Aspen Plus® v8.8 há a opção de escolher duas versões desse modelo: o PC-SAFT e o POLYPCSF. Os dois são adequados para sistemas fluidos com moléculas de alto peso molecular como polímeros, no entanto a PC-SAFT inclui termos de associação e termos de interações polares, enquanto a POLYPCSF trata apenas fluidos normais (sem associação). Ambos os modelos poderiam representar o sistema de polimerização de propileno, mas o PC-SAFT foi escolhido por ser um método mais robusto, atualizado e por ter sido utilizado em ao menos uma das referências observadas na literatura (ZHENG et al., 2011).

Já na simulação de transformação de glicerol a propileno foi usado o modelo UNIQUAC para representar o comportamento do sistema reacional. Esse modelo tem obtido sucesso quando aplicado a uma grande variedade de misturas líquidas não eletrolíticas, especialmente nas predições do equilíbrio líquido-vapor para misturas polares ou apolares que contém associações entre fluidos, como hidrocarbonetos, nitrilas, cetonas, álcoois, aldeídos, ácidos, água, etc. (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2009). A EdE de Peng-Robinson foi usada em conjunto com o UNIQUAC para representar a fase vapor. Além disso, essa EdE foi usada também como modelo principal nas etapas de separação, em que os equipamentos operam a altas pressões, nas quais o UNIQUAC se torna limitado. O modelo de Peng-Robinson apresenta bons resultados para o cálculo das propriedades de misturas gasosas apolares ou pouco polares, sendo consistente mesmo em condições de elevadas temperatura e pressão (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2009). Portanto, é adequado para representar as correntes gasosas compostas majoritariamente por hidrogênio e hidrocarbonetos resultantes da reação.

## 3.2. Modelagem dos Sistemas Reacionais

### 3.2.1. Modelagem da reação de hidrogenólise do glicerol

Para representar os dados de conversão e seletividade da reação de hidrogenólise do glicerol a propileno observados nos experimentos realizados por Mota et al. (2016), optou-se por usar uma modelagem simplificada baseada na estequiometria das principais reações e em suas respectivas conversões, sem considerar a formação de intermediários. Essa hipótese é válida considerando as condições reacionais em que foram obtidos os dados experimentais, nos quais observou-se 100% de conversão do glicerol. A reação ocorreu a 300 °C, 1 atm, 5,4 h<sup>-1</sup> WHVS, com uma razão molar de 120:1 de H<sub>2</sub>:glicerol e usando um catalisador de Fe/Mo (64,5% Mo) suportado em carvão ativado. A modelagem proposta está representada na Tabela 7.

**Tabela 7** Modelagem das Principais Reações de Conversão do Glicerol a Propileno.

Reação	Conversão (%)
Glicerol + 2 H <sub>2</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	90
Glicerol + 3 H <sub>2</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	9
Glicerol + 4 H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 3H <sub>2</sub> O	1

Fonte: autoria própria.

Essa simplificação foi utilizada porque o mecanismo reacional do sistema ainda não foi totalmente elucidado e não haviam dados prévios que validassem algum modelo cinético ou fornecessem dados acurados para as constantes de velocidade de cada reação do mecanismo proposto por Mota et al. (2016) e complementado por Ceron (2017).

### 3.2.2. Modelagem cinética da polimerização do propileno

A representação da reação de polimerização do propileno foi baseada na modelagem utilizada por Kim et al. (2016). Foi realizada apenas um ajuste na taxa de desativação do catalisador, que foi multiplicada por um fator de 10<sup>-3</sup> com o objetivo de adequar o modelo cinético para que ele gerasse resultados semelhantes aos validados por Kim et al. (2016) em sua simulação. Vale ressaltar, que o valor original desse parâmetro encontrado na referência encontra-se fora da formatação padrão

para o artigo, havendo imprecisão na leitura do valor. Na Tabela 8 se encontram os parâmetros cinéticos usados na simulação para cada uma das reações.

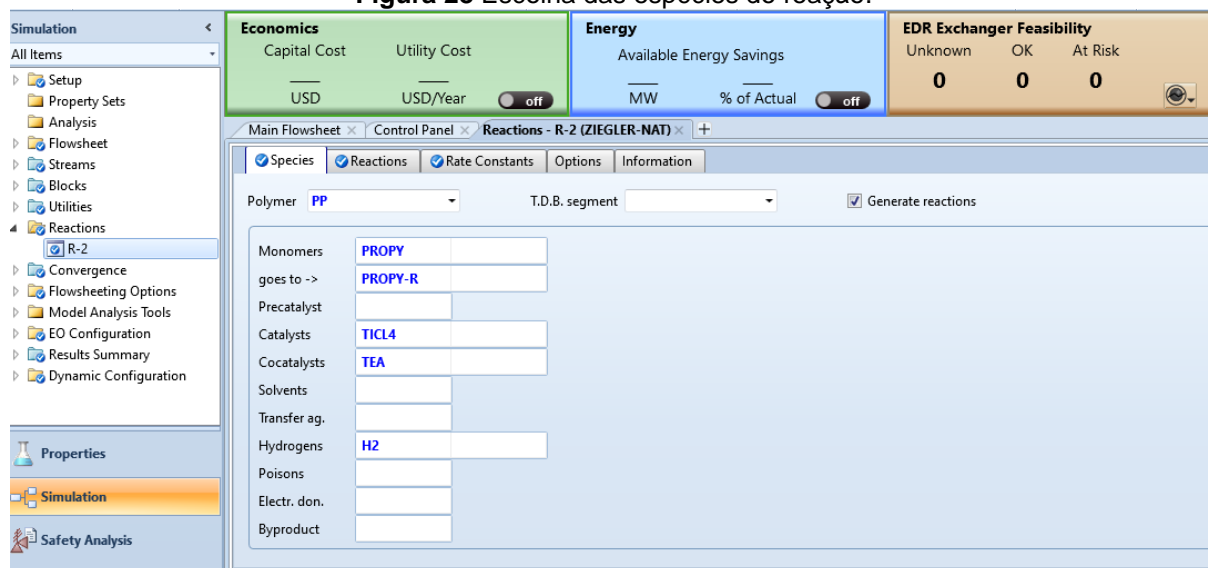
**Tabela 8** Dados cinéticos da polimerização do propileno.

Tipo	Pré-Exp (1/s)	Ea (J/mol)	Ordem	T <sub>ref</sub> (°C)
Iniciação de cadeia	49700000	50000	1	10 <sup>10</sup>
Propagação	49700000	50000	1	10 <sup>10</sup>
Transferência por monômero	6160	50000	1	10 <sup>10</sup>
Transferência por cocatalisador	704	50000	1	10 <sup>10</sup>
Transferência por H <sub>2</sub>	4400000	50000	1	10 <sup>10</sup>
Desativação espontânea	7,92	50000	1	10 <sup>10</sup>

Fonte: adaptado de Kim et al. (2016).

No Aspen Plus® v8.8 pode-se inserir um conjunto de reações dentro do ambiente de simulação na pasta *Reactions*. Ao inserir um novo conjunto, é possível especificar o tipo de reação que se deseja modelar. Neste caso foi escolhido o tipo Ziegler-Natta. Assim, o conjunto de reações pode ser gerado automaticamente após se identificar quais componentes representam cada espécie dentro da modelagem cinética na aba *Species*, como mostrado na Figura 28.

**Figura 28** Escolha das espécies do reação.



Fonte: autoria própria.

O conjunto de reações aparece na aba *Reactions*, representando as etapas reacionais mais comuns para o tipo selecionado, e deve ser editado para representar o modelo desejado. Vale destacar que é possível representar modelos de

polimerização mais complexos que envolvem múltiplos sítios, formação de polímero atático e também outros tipos de reação de polimerização.

Na aba *Rate Constants* foram preenchidos os dados da Tabela 8. O cálculo das taxas de reação segue o modelo de Arrhenius, dado pela Equação 1, no entanto o termo  $1/T_{ref}$  não foi considerado na referência utilizada. Sendo assim, foi necessário inserir um valor alto para a  $T_{ref}$  com o intuito de zerar esse termo e adequar os dados de referência ao modelo do simulador.

$$K = k \exp \left[ \frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (1)$$

### 3.3. Aspen Polymers® e o Ambiente de Propriedades

Como mencionado anteriormente, a ferramenta Aspen Polymers® se encontra dentro do ambiente de Propriedades e pode ser acessada dentro da pasta *Components* ao se abrir a pasta *Polymers*. Essa ferramenta permitirá que o simulador identifique os componentes selecionados como polímeros para que sejam calculadas propriedades específicas e sua distribuição de tamanhos de partícula durante a simulação.

Para tal, deve-se especificar os componentes na aba *Specifications* e preencher as abas *Characterization* e *Distribution* dentro da pasta *Polymers*. Essas etapas serão descritas, respectivamente, nas Seções 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3.

#### 3.3.1. Especificação dos Componentes

Em *Specifications*, na aba *Selection*, seleciona-se os componentes utilizados na simulação, como mostrado na Figura 29. Vale destacar que para poder selecionar o polipropileno e o segmento de propileno, as bases de dados de polímeros e segmentos já devem estar incluídas na aba *Enterprise Database*. Além disso, é importante especificá-los como polímero e segmento, respectivamente.

Figura 29 Seleção e especificação dos componentes.

The screenshot shows the 'Components - Specifications' dialog box in Aspen Plus v8.8. The 'Enterprise Database' tab is active. The 'Select components' table is as follows:

Component ID	Type	Component name	Alias
TEA	Conventional	TRIETHYL-ALUMINUM	C6H15AL
TICL4	Conventional	TITANIUM-TETRACHLORIDE	TICL4
PP	Polymer	POLY(PROPYLENE)	PP
PROPY-R	Segment	PROPYLENE-R	C3H6-R
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
N2	Conventional	NITROGEN	N2
H2O	Conventional	WATER	H2O
PROPY	Conventional	PROPYLENE	C3H6-2
PROPANE	Conventional	PROPANE	C3H8
ETHANE	Conventional	ETHANE	C2H6
METHANE	Conventional	METHANE	CH4

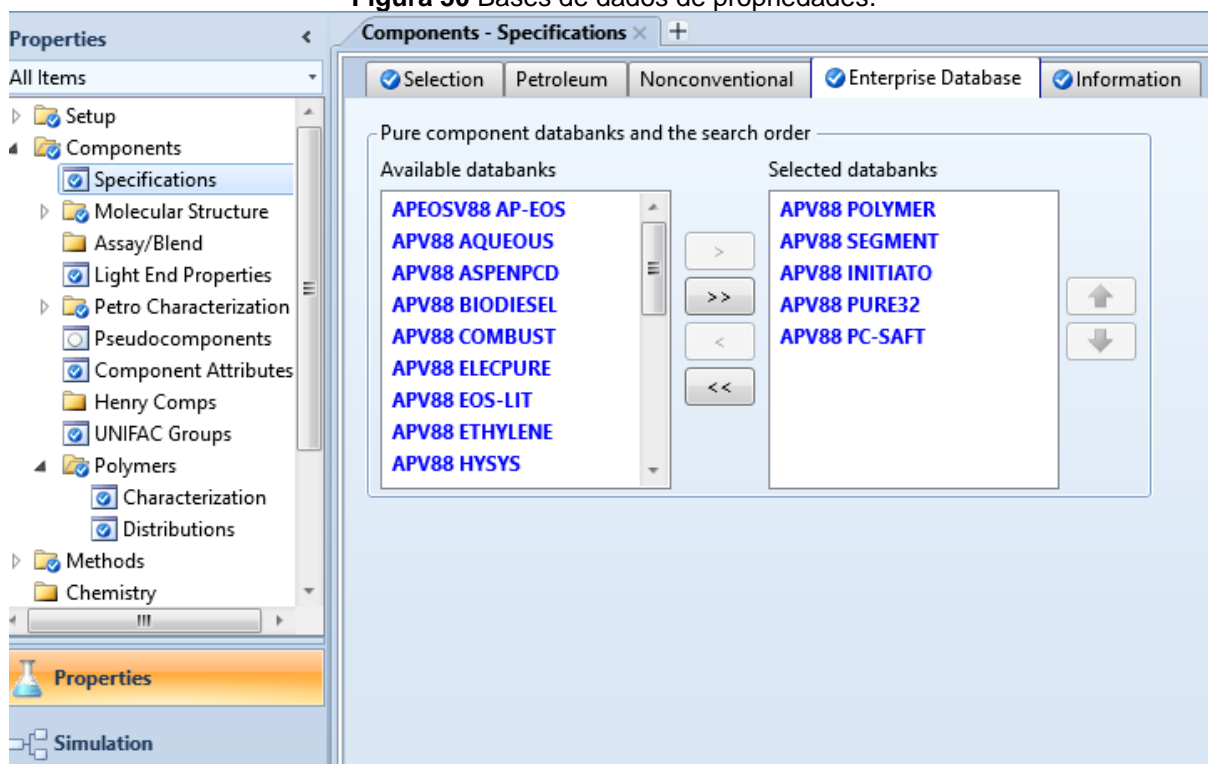
Buttons at the bottom include: Find, Elec Wizard, User Defined, Reorder, Review.

Fonte: autoria própria.

Na aba *Enterprise Database* são escolhidas as bases de dados que fornecem os parâmetros e propriedades dos componentes. Ao criar um documento em branco no Aspen Plus® v8.8, sugere-se a escolha de um modelo de arquivo específico para polímeros, no qual as bases de dados recomendadas já se encontram selecionadas e ordenadas, como mostrado na Figura 30. Neste caso não foi feita nenhuma modificação às bases de dados pré-selecionadas.



Figura 30 Bases de dados de propriedades.



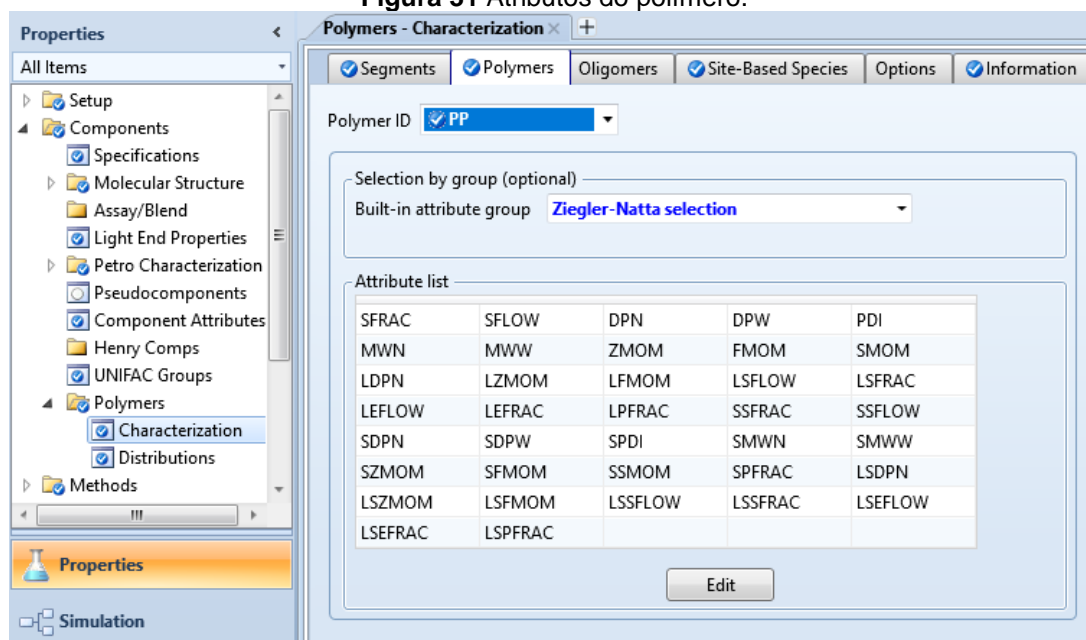
Fonte: autoria própria.

### 3.3.2. Caracterização dos Polímeros

Em *Characterization*, na aba *Segments*, define-se o segmento de propileno como uma unidade de repetição, devido à estrutura de formação do polímero, que se dá através da adição repetida de monômeros na cadeia polimérica em crescimento, representados pelo segmento de propileno.

Na aba *Polymers* deve-se selecionar os atributos do polímero utilizado na simulação. O Aspen Polymers® oferece conjuntos de atributos recomendados para diferentes tipos de polimerização. Nesse caso foi selecionado o tipo Ziegler-Natta e utilizaram-se os atributos recomendados, que são mostrados na Figura 31. Os atributos têm a função de caracterizar o polímero através de propriedades como grau de polimerização, peso molecular e composição.

Figura 31 Atributos do polímero.



Fonte: autoria própria.

Existem três classes diferentes de atributos. A classe 0 compõe os atributos cujo valor é calculado a partir de outros atributos. Os de classe 1 são propriedades estruturais por unidade de massa, no entanto não são usados para polímeros. Os de classe 2 são propriedades estruturais por unidade de tempo.

Os atributos de classe 2 são os momentos de ordem zero (ZMOM) e de ordem dois (SMOM), e a vazão molar de segmentos (SFLOW). Os momentos são calculados a partir de balanços populacionais aplicados ao modelo cinético e, por definição, podem ser calculados pela Equação 2

$$\lambda = \sum n^m Q_n \quad (2)$$

onde:

$\lambda$  = valor do momento;

m = ordem do momento;

n = tamanho de cadeia ou grau de polimerização;

$Q_n$  = número de mols de polímero com tamanho n.

Os principais atributos de classe 0 a serem calculados são os graus médios de polimerização numeral e por peso (DP<sub>n</sub> e DP<sub>w</sub>), ou as massas moleculares médias numerais e por peso (MMN e MMW), e o índice de polidispersão (PDI). Eles caracterizam o tamanho ou massa molecular média e o grau de dispersão em torno dela, respectivamente. Podem ser calculados diretamente a partir dos valores dos momentos como descrito nas Equações 3 a 7.

$$DP_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \quad (3)$$

$$DP_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (4)$$

$$M_n = DP_n M_{seg} \quad (5)$$

$$M_w = DP_w M_{seg} \quad (6)$$

$$PDI = \frac{DP_w}{DP_n} \quad (7)$$

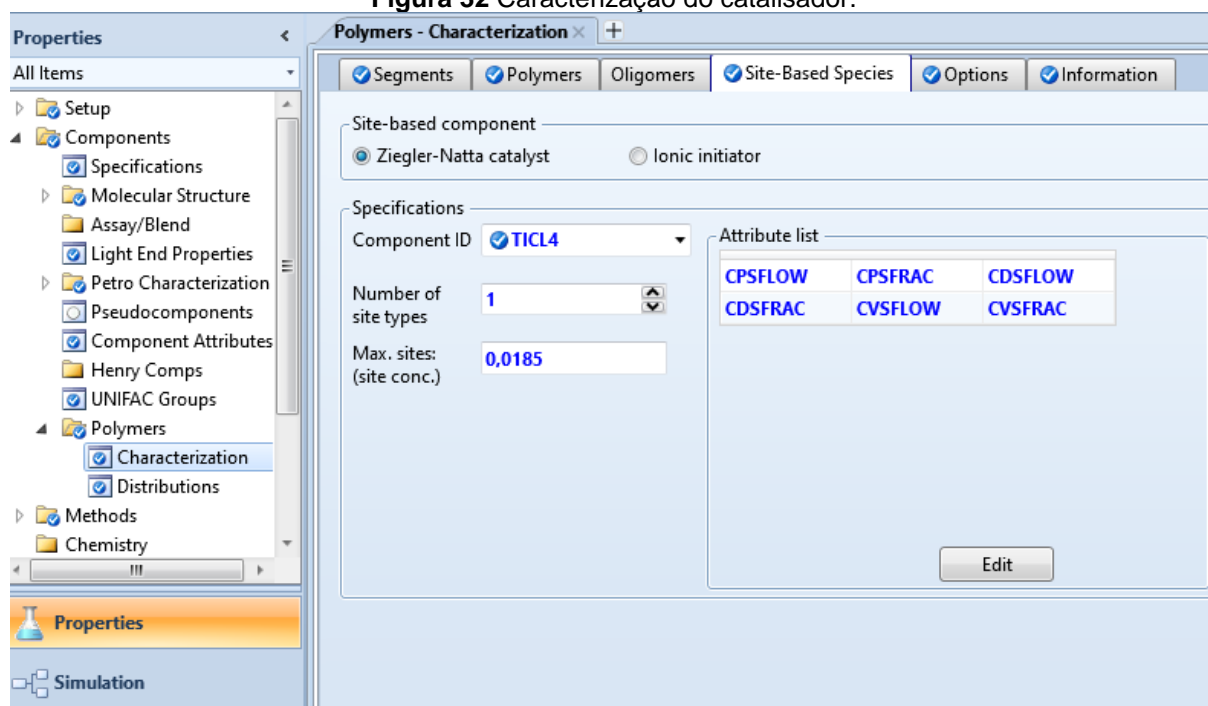
onde M<sub>seg</sub> = massa molecular média do segmento. Para um homopolímero é a massa molecular do monômero.

Os atributos podem ser calculados para o total de polímeros e para a fração de polímeros “vivos”. Além disso, podem ser calculados para a composição geral e para a composição de cada tipo de sítio. Para obter informações sobre outros atributos e a maneira como são calculados, sugere-se a leitura do Guia do Usuário do Aspen Polymers®.

Na aba *Site-Based Species* é especificado qual componente é o catalisador e o seu tipo. No caso, o catalisador usado foi o TiCl<sub>4</sub>, do tipo Ziegler-Natta. Esse tipo de catalisador possui mais de um tipo de sítio por natureza, e cada um deles produz uma cadeia polimérica a uma taxa diferente, gerando polímeros com diferentes tamanhos

e características (ZHENG et al., 2011). O número de sítios deve ser selecionado de acordo com a modelagem cinética a ser utilizada, sendo assim apenas um sítio foi selecionado, de acordo com a referência base (KIM et al., 2016). Ao escolher o tipo de catalisador, são selecionados automaticamente atributos para definir suas propriedades, como a fração e vazão de sítios de catalisador em potencial (CPS), vagos (CVS), inibidos (CIS) ou desativados (CDS). Neste trabalho foram removidos os atributos relacionados a sítios inibidos, visto que o sistema reacional não envolve nenhum inibidor. Essas definições são mostradas na Figura 32.

Figura 32 Caracterização do catalisador.



Fonte: autoria própria.

Outro parâmetro importante é a concentração de sítios definida como kmols de sítios / kg de catalisador. Esse parâmetro impacta diretamente na produtividade do catalisador, por isso foi usado para ajustar a produção de polímero na simulação com base na referência que está sendo seguida. Zheng et al. (2011) propuseram que a concentração de sítios do catalisador poderia variar de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  kmols/kg, permitindo variar a produção de polímero sem alterar sua composição e peso molecular. No entanto, no trabalho de Kim et al. (2016) não foi fornecido o valor desse parâmetro e, para alcançar a produtividade obtida nessa referência, foi necessário usar valores maiores que o limite superior da faixa sugerida, como mostrado na Figura 32.

### 3.3.3. Distribuição de Tamanhos de Partícula

Para modelar a distribuição de tamanhos de partícula, o Aspen Plus® v8.8 utiliza duas abordagens simultaneamente. Uma delas é pelo método dos momentos, que consegue calcular propriedades médias do polímero para as correntes com certa simplicidade de cálculo, porém não produz a função de distribuição completa. A segunda abordagem é o método das propriedades instantâneas, que apesar de exigir maior esforço computacional e armazenamento de dados de taxas de reação, consegue produzir a distribuição completa e com maior detalhamento.

A função utilizada pelo método das propriedades instantâneas para obter a distribuição de tamanhos de partícula é a função de Distribuição Mais Provável de Schultz-Flory (Equações 8 e 9). Essa função necessita apenas de um parâmetro  $p$ , que é a probabilidade de uma cadeia de polímero “vivo” se propagar (Equação 10). Esse parâmetro é obtido na simulação como resultado do cálculo da razão entre taxas locais de reação de transferência e de propagação de cadeia de um polímero “vivo” ( $\tau$ ) (Equação 11).

$$W(r) = p^{r-1}(1 - p) \quad (8)$$

(distribuição numérica)

$$W(r) = rp^{r-1}(1 - p)^2 \quad (9)$$

(distribuição mássica)

$$p = \frac{1}{(\tau + 1)} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{(R_{td} + R_f)}{R_p} \quad (11)$$

onde:

$R_{td}$  = taxa de terminação por desproporcionamento;

$R_f$  = soma de todas as taxas de transferência de cadeia;

$R_p$  = taxa de propagação.

As demais propriedades do polímero podem ser calculadas em função de  $p$  (Equações 12, 13 e 14). Vale destacar que a função de distribuição pode ser calculada de maneira análoga tanto para tamanho de cadeia ( $r$ ) quanto para a massa molecular (MW).

$$DP_n = \frac{1}{(1 - p)} \quad (12)$$

$$DP_w = \frac{(1 + p)}{(1 - p)} \quad (13)$$

$$PDI = 1 + p \quad (14)$$

Observando a Equação 14, pela natureza do parâmetro  $p$ , o valor máximo de PDI será 2 para uma distribuição de Schultz-Flory. No entanto, para casos em que a cinética de polimerização envolve diferentes sítios catalíticos, como a do tipo Ziegler-Natta, esse valor pode ser maior. Isso ocorre porque a distribuição de tamanhos de partícula é calculada para cada sítio e posteriormente todas elas são sobrepostas de maneira a formar uma única curva pelo uso da Equação 15.

$$W_{out} = \frac{m_1}{m} W_1(r) + \frac{m_2}{m} W_2(r) \quad (15)$$

onde:  $m = m_1 + m_2$  = massa total de polímero produzida por cada tipo de sítio ou em cada reator.

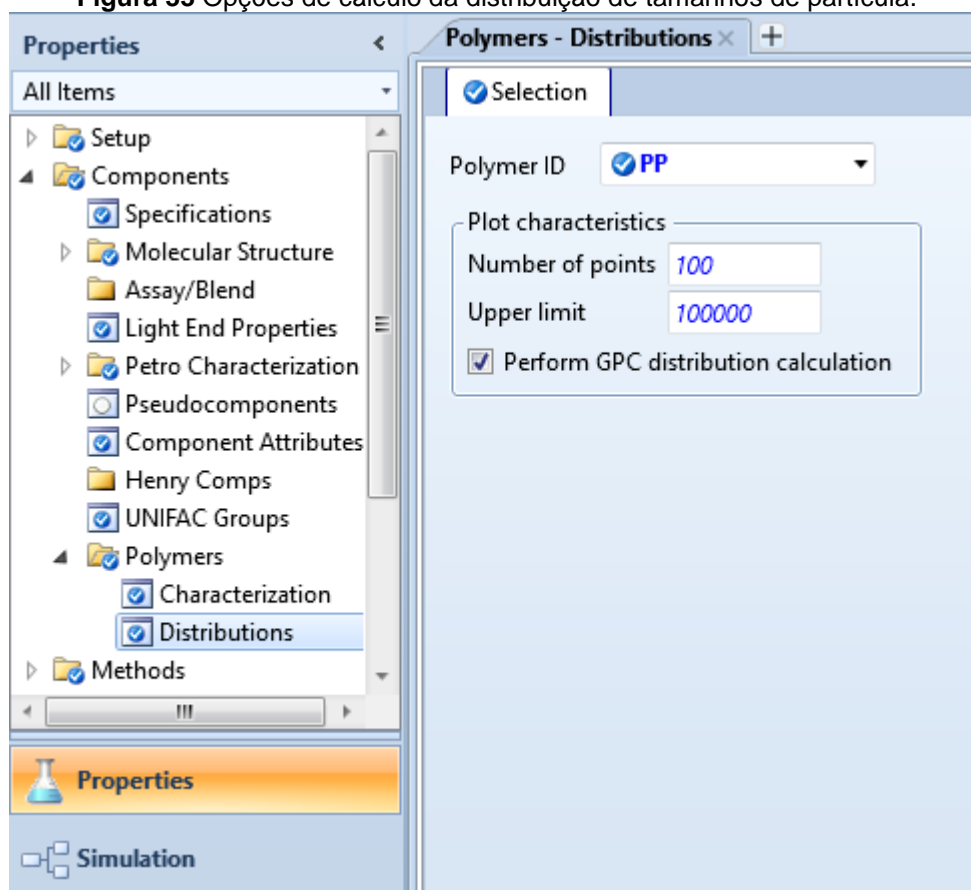
A Equação 15 também se aplica no caso em que são utilizados mais de um reator CSTR em série. O Aspen Plus® v8.8 calcula a distribuição do polímero que está sendo formado localmente em cada reator de acordo com as condições de operação do mesmo. Entretanto, para as correntes de processo após os reatores, as

distribuições obtidas em cada reator são sobrepostas de maneira cumulativa. O mesmo ocorre no caso de um reator PFR, que pode ser aproximado por múltiplos reatores CSTR.

Para exemplos de reações de polimerização distintas, como as que envolvem formação de radicais, crescimento por etapas, ou a presença de mais de um monômero, as equações descritas para os parâmetros da distribuição podem ser modificadas ou talvez seja necessária a aplicação de uma função de distribuição que leve em consideração mais de um único parâmetro.

Para o simulador calcular a distribuição, deve-se inserir o número máximo de monômeros por cadeia e o número de pontos plotados para traçar o gráfico da função de distribuição na aba *Distributions*. Os valores *default* desses parâmetros, mostrados na Figura 33, forneceram bons resultados e foram mantidos na simulação. A opção *Perform GPC distribution calculation*, se marcada, faz com que a distribuição seja calculada como função do  $\log(r)$ , e a plotagem da curva é gerada como  $rW(r)$  vs.  $r$ .

Figura 33 Opções de cálculo da distribuição de tamanhos de partícula.



Fonte: autoria própria.

## 4. Simulação

Neste capítulo as duas simulações serão apresentadas separadamente com maior detalhamento dos fluxogramas e das condições de operação de cada equipamento.

### 4.1. Processo de hidrogenólise do glicerol a propileno

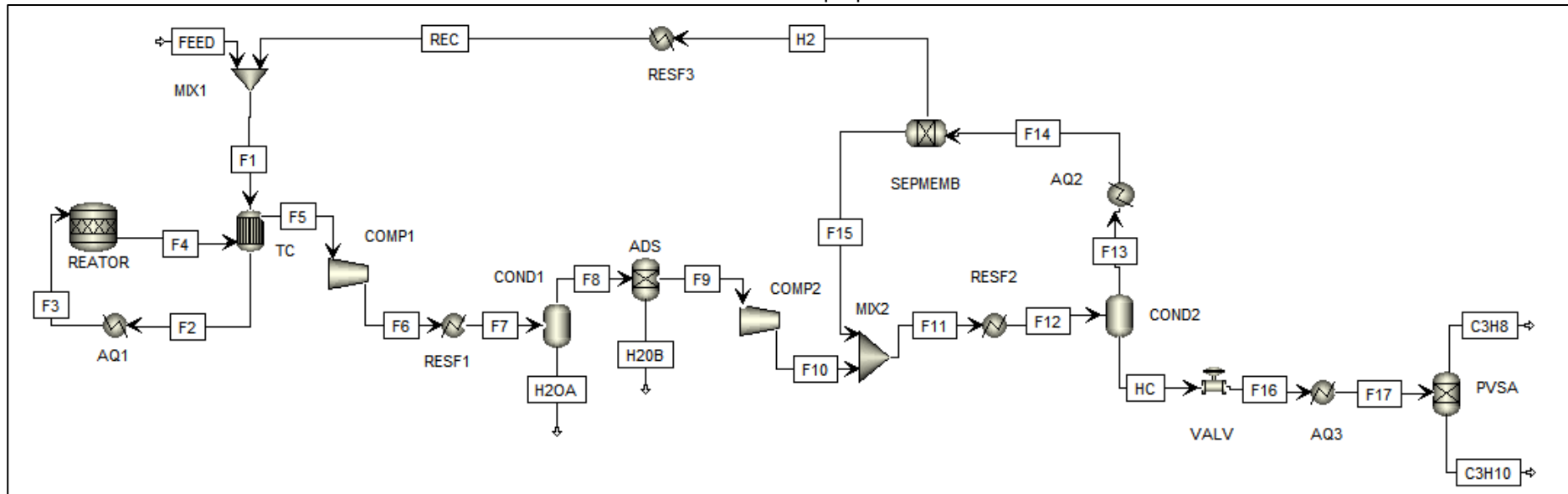
Uma vez que, para a obtenção dos dados experimentais de Mota et al. (2016), foi usado glicerol de alta pureza diluído em água, decidiu-se por usar glicerol puro na alimentação da simulação, visto que não se tem informações sobre a interferência de impurezas presentes na alimentação. A escala do processo foi ajustada para uma alimentação de 1195,45 kg/h de glicerol puro. Esse valor foi calculado pela média de produção de glicerol por usina de biodiesel no estado de São Paulo. Tal estado seria a localização ideal para a instalação de uma planta de produção de polipropileno verde a partir do glicerol, visto que nele está concentrada boa parte da produção de biodiesel do país e que o mesmo detém uma forte indústria automobilística para absorver a produção desse polímero (SILVA et al., 2019). A vazão de hidrogênio alimentada no reator foi calculada para manter a proporção de 120:1 molar com o glicerol.

A corrente de propileno gerada pelo processamento do glicerol deve ser tratada para que o produto final da planta atenda às especificações de composição da alimentação da planta de produção de polipropileno e, portanto, deve alcançar um grau de pureza superior a 99,5% molar de propileno (grau polímero). O fluxograma do processo está apresentado na Figura 34.



Figura 34 Fluxograma do Processo de Hidrogenólise do Glicerol a Propileno

Fonte: autoria própria



Fonte: autoria própria.

#### **4.1.1. Reator**

Na referência em que foram obtidos os dados dos experimentos reacionais, utilizou-se um reator de leito fixo de operação contínua. Contudo, para adequar o modelo do reator à modelagem cinética disponível foi utilizado o modelo RSTOIC presente no Aspen Plus® v8.8. Esse modelo é baseado na estequiometria das reações descritas na Tabela 7, porém não permite o dimensionamento do equipamento. O reator opera em fase vapor a 300 °C e 1 bar e de maneira isotérmica. Foi gerado um calor de reação de 125281 cal/s, que é dissipado por uma camisa com água de resfriamento.

#### **4.1.2. Trocador de Calor Casco e Tubo**

Para aquecer a alimentação de glicerol e hidrogênio até a temperatura do reator foi utilizado um trocador de calor casco e tubo que possibilitou a integração térmica entre a alimentação e a corrente de saída do reator. A temperatura de saída da corrente quente foi ajustada para promover o máximo de aquecimento na corrente fria, respeitando uma diferença mínima de temperatura de 10 °C entre a saída da corrente quente e a entrada da corrente fria. A alimentação atingiu 265 °C após o trocador e necessitou de mais um aquecedor para chegar aos 300 °C da temperatura de reação.

#### **4.1.3. Sistemas de Separação**

A corrente de saída do reator possui, além do propileno formado como produto principal, hidrogênio em excesso e propano, metano, etano e água como subprodutos. Para obter a pureza necessária para o uso do produto na planta de polimerização foram realizadas três etapas de separação. Na primeira remove-se a água, na segunda o hidrogênio e na terceira o propileno é separado dos demais hidrocarbonetos.

##### **4.1.3.1. Remoção da água**

A remoção da água da corrente gasosa é essencial para preservar compressores, equipamentos de separação e os catalisadores da unidade de polimerização.

A corrente que sai do reator possui 16% em massa de água em sua composição a uma temperatura de 35 °C e 1 bar. Para condensar a maior parte dessa água, a corrente é comprimida, resfriada e então direcionada para um vaso de *flash* a 35 °C e 10 bar. Como resultado dessa operação, o teor de água é reduzido para 4% em massa, porém a corrente deve ser direcionada para mais uma etapa de remoção de água para se adequar ao processo.

A desidratação de uma corrente gasosa com baixo teor de umidade é usualmente realizada por colunas de adsorção utilizando sílica gel ou alumina ativada como material adsorvente. Para o caso em questão, escolheu-se a alumina ativada, pois a sílica gel possui certa afinidade com hidrocarbonetos, o que poderia resultar em perda de produto, enquanto a alumina é apenas hidrofílica (KELLER; ANDERSON; YON, 1988).

O Aspen Plus® v8.8 não possui um modelo para simular colunas de adsorção, sendo assim foi utilizado o equipamento *Splitter*, que é um separador matemático, e as colunas foram dimensionadas externamente. Uma vez que a adsorção de água em colunas de alumina ativada pode reduzir a sua concentração na corrente de processo a até 1 ppm, considerou-se a remoção completa da água na configuração do equipamento (KELLER; ANDERSON; YON, 1988). Na indústria é comum a configuração de duas colunas operando em paralelo. Quando uma das colunas se encontra saturada, ela passa por uma etapa de regeneração por aumento da temperatura e passagem de um gás de purga inerte para promover o arraste da água adsorvida. Para manter a continuidade do processo, a outra coluna em paralelo passa a operar até que esteja saturada e seja necessário um novo ciclo de regeneração (KELLER; ANDERSON; YON, 1988).

#### 4.1.3.2. Separação do hidrogênio

A corrente que sai da coluna de adsorção de água possui 99,15% molar de hidrogênio em sua composição, o que torna a separação extremamente difícil por destilação uma vez que os hidrocarbonetos se encontram muito diluídos em hidrogênio e tem seu ponto de ebulição reduzido na mistura. Sendo assim, para separá-los seriam necessárias altas pressões e condições criogênicas de temperatura, o que elevaria consideravelmente o custo do processo.

Como alternativa buscou-se processos de adsorção, como PSA ou separação por membranas. O sistema de PSA para purificação de hidrogênio é uma tecnologia que já possui ampla utilização no mercado e consegue produzir hidrogênio de alta pureza, no entanto pode não ser indicado para este caso devido à baixa quantidade de impurezas, o que dificultaria a ciclicação. Além disso, a pureza obtida na separação, em geral, faz um *tradeoff* com a recuperação do produto principal e com a pureza do subproduto, causando, assim, prejuízos pela perda de hidrogênio que poderia ser reciclado no processo e estaria saindo junto com a corrente de hidrocarbonetos, a qual acabaria necessitando de uma etapa posterior de separação para retirada de mais hidrogênio.

O processo de separação de gases por permeabilidade seletiva em membranas apresenta algumas vantagens em relação às demais tecnologias, como o menor tamanho de equipamento, maior simplicidade de operação e manutenção e uma performance efetiva e confiável (SOUZA, 2018). O fluxo de massa dos gases que permeiam a membrana depende da diferença de pressão entre a alimentação e a corrente permeada, da seletividade entre os gases para um determinado material de membrana e do chamado *stage cut* (razão entre a vazão do permeado e a vazão de alimentação) (BAKER, 2011).

Uma vez que no Aspen Plus® v8.8 não há um modelo de equipamento para simular o separador por membranas, foi utilizado um separador matemático e o módulo de membranas foi modelado externamente, pois o resultado da separação depende da composição da corrente de entrada e não foi encontrada nenhuma referência que reportou experimentos com correntes semelhantes. Isso foi feito no *software* MATLAB vR2017b.

Para isso, tomou-se como base a modelagem utilizada por Souza (2018), sobre a qual foram realizadas algumas modificações para adequá-la ao sistema em

questão. O modelo é baseado na analogia com um trocador de calor casco e tubo. As seguintes suposições foram realizadas:

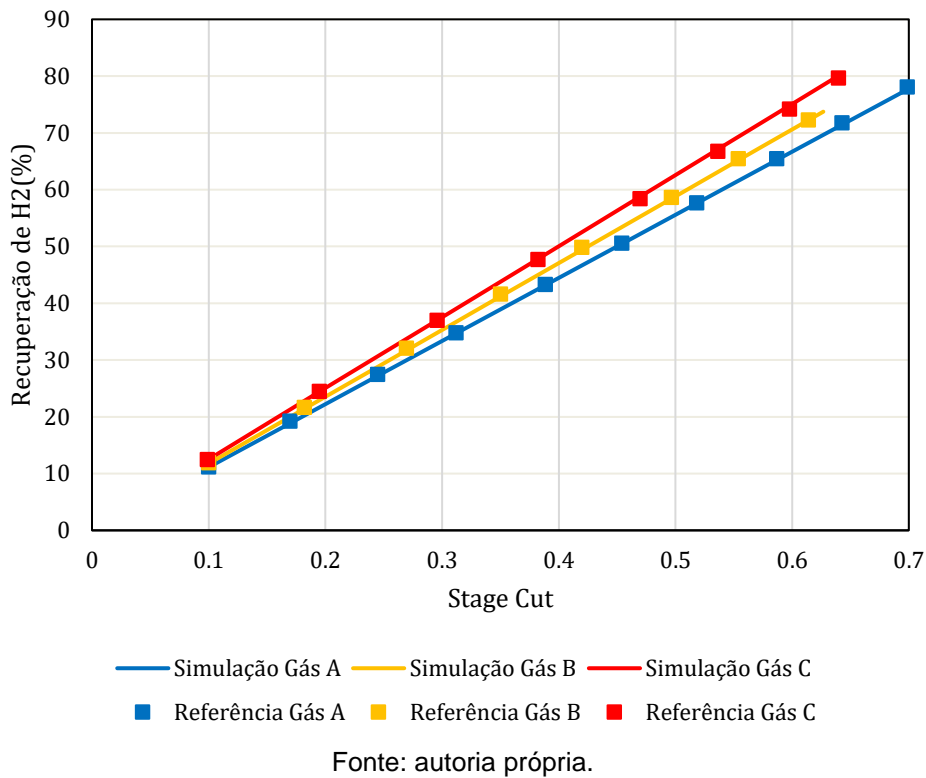
- Estado estacionário;
- Configuração contracorrente;
- Somente o H<sub>2</sub> é transportado através da membrana, devido à sua alta concentração na alimentação e elevada seletividade em relação aos demais hidrocarbonetos presentes;
- O coeficiente de transferência de massa (permeância) é considerado constante ao longo da separação;
- A perda de carga ao longo do equipamento é desprezível;
- O equipamento é considerado termicamente isolado e opera a temperatura constante e igual à da alimentação;
- A força motriz para a separação é a diferença de pressões parciais de hidrogênio entre o retentado e o permeado.

As rotinas para simulação do módulo de separação por membranas encontram-se no Anexo I.

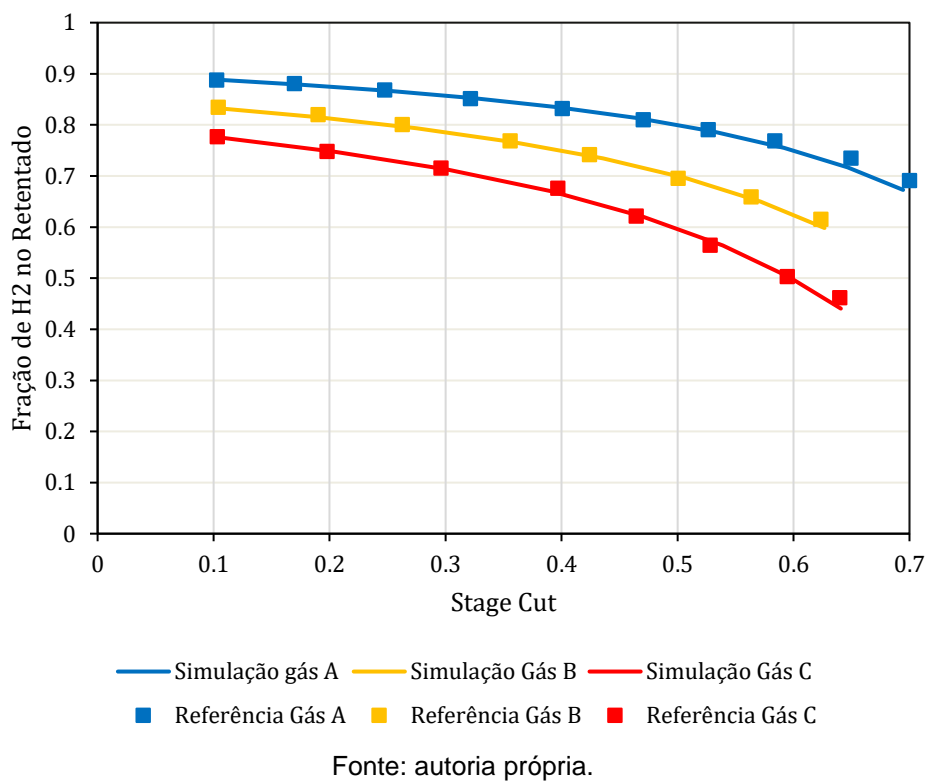
Para validar o modelo, foram simuladas três separações em diferentes condições de pressão, vazão e temperatura, com gases típicos de refinarias A, B e C, que possuíam respectivamente 90, 85 e 80% molar de hidrogênio e o percentual restante de hidrocarbonetos C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>. Os resultados foram comparados com os valores obtidos em simulações realizadas por Kaldis, Kapantaidakis e Sakallarpoulos (2000), que utilizaram um modelo cujos parâmetros foram ajustados e validados a partir de dados experimentais, usando uma corrente gasosa resultante de um processo de dessulfurização de gasóleo com composição de 67,5% H<sub>2</sub>, 16,7% CH<sub>4</sub>, 4,3% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e 11,5% CO<sub>2</sub>. O valor usado para a taxa de permeação de hidrogênio puro pela membrana foi o mesmo usado pelos autores, de 0,00971 mol/m<sup>2</sup>.s.bar, medido experimentalmente a 40 °C e 10 bar para um módulo de membrana comercial de fibra oca de poliimida fornecida pela UBE Industries Ltd., localizada no Japão. As correntes gasosas foram escolhidas pela maior semelhança com a corrente que se deseja separar neste trabalho. Os resultados de recuperação de hidrogênio e de fração de

H<sub>2</sub> no retentado obtidos ao variar o *stage cut* foram plotados e representados graficamente nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

**Figura 35** Recuperação de Hidrogênio vs Stage Cut



**Figura 36** Fração de Hidrogênio no Retentado vs Stage Cut



As simulações apresentaram bons resultados, com baixos erros relativos quando comparados com a referência para ambos os parâmetros analisados, como pode ser visto na Tabela 9

**Tabela 9** Erro relativo médio das simulações do equipamento de separação por membranas.

<b>Gás</b>	<b>EMR na recuperação de H<sub>2</sub></b>	<b>EMR na fração de H<sub>2</sub> retentado</b>
A	0,01584	0,00853
B	0,01915	0,00927
C	0,02238	0,00827

Fonte: autoria própria.

Vale ressaltar que, apesar de o modelo representar bem as separações simuladas, o seu uso é limitado. Isso se deve principalmente à hipótese que considera somente a passagem de H<sub>2</sub> pela membrana, pois para que ela seja verdadeira o fluxo de outros gases que permeiam a membrana deve ser desprezível em relação ao fluxo de hidrogênio. Logo, não basta que só a seletividade do H<sub>2</sub> em relação aos outros gases seja elevada, mas também deve-se atentar para que a diminuição da pressão parcial de hidrogênio no retentado ao longo da membrana não reduza significativamente o fluxo de H<sub>2</sub> em relação aos outros gases de maneira a invalidar a hipótese assumida.

No caso dessa simulação, isso implica que para valores de *stage cut* altos e baixas frações de hidrogênio no retentado, o fluxo de hidrocarbonetos pela membrana pode passar a ser significativo, de maneira a comprometer a pureza do hidrogênio permeado e gerar frações de hidrogênio maiores do que o esperado no retentado.

Para separação completa da corrente gasosa com 99,15% de hidrogênio com apenas um estágio de separador de membrana, seria necessária uma grande área de equipamento e um *stage cut* muito elevado. Sendo assim, o separador por membrana foi usado em conjunto com um condensador em um sistema com reciclo, que pode ser observado no fluxograma da Figura 34. Nesse sistema, o separador por membrana tem a função de remover hidrogênio puro, que é reciclado para a alimentação do processo, e elevar a concentração de hidrocarbonetos no retentado. O retentado é reciclado e misturado com a carga rica em hidrogênio, de forma a ter sua composição ajustada para que a sua condensação seja possível em condições de pressão e temperatura viáveis economicamente. A parcela da corrente que não condensa segue novamente para o separador por membrana e repete o ciclo.

Com essa configuração, o módulo de separação por membrana passa a receber uma carga de 2510 kmol/h de gás com composição molar de 76% de hidrogênio, 18,5% de propileno, 1,7% de propano, 0,6% de etano e 3,2% de metano a 50 bar e 40 °C. Operando com a pressão de 1 bar no permeado e uma área de membrana de 1600 m<sup>2</sup>, o equipamento obteve uma recuperação de hidrogênio de 80% e um retentado com 39% de hidrogênio, possibilitando a posterior condensação dos hidrocarbonetos.

#### 4.1.3.3. Purificação do Propileno

O propileno e o propano possuem volatilidade relativa próxima à unidade, por isso obter uma pureza de propileno elevada em uma separação por destilação é bastante complicado e leva à necessidade de colunas que operem com alta pressão, elevada razão de reciclo e números de pratos superiores a 100 (HINOJOSA; ODLOAK, 2014; OLUJÍĆ et al., 2006; YU; CHIEN, 2016). Dessa forma, para remover o propileno da corrente de hidrocarbonetos separada do hidrogênio por condensação, que é majoritariamente composta por propileno e propano, foi necessário buscar outra alternativa.

Foi encontrada na literatura uma referência que mostra que a separação desses componentes por adsorção química de alta seletividade cinética através de um sistema de PVSA é possível e consideravelmente mais vantajosa economicamente do que por destilação.

Kuah, Effendy e Farooq (2018) realizaram a simulação de uma unidade de VPSA com o objetivo de substituir um *C3 splitter* (coluna usada para separar uma mistura de propano/propileno) de uma típica planta de produção de olefinas por craqueamento de nafta. No estudo em questão, foi considerada a utilização de zeólita 4<sup>a</sup> como adsorvente. Foi realizado um cálculo rigoroso dos custos da unidade, levando em consideração a programação do tempo dos ciclos e dos equipamentos auxiliares (trocadores de calor, compressores, bombas de vácuo, etc.). O custo de oportunidade, que é o valor do propileno não recuperado, também é considerado na análise, que compara essa nova tecnologia com a separação convencional por destilação (KUAH; EFFENDY; FAROOQ, 2018).

No artigo de Kuah, Effendy e Farooq (2018), a unidade de VPSA foi alimentada com uma corrente de 67 ton/h com 84,4% em massa de propileno e o restante de



propano a 21 bar e 50 °C. Dentro da unidade de VPSA foram consideradas diversas etapas de mudanças de estado por compressores e trocadores de calor visando atender aos estágios da VPSA e também ao ajuste das condições da corrente de produto para que ela atenda às especificações de uma unidade de polimerização. Dessa maneira, o produto vai para um tanque pulmão nas condições de 25 bar e 50 °C com 99,6% em massa de propileno. Segundo os autores, a faixa de composição da alimentação pode variar de 80 a 90% em massa de propileno sem alterações significativas no processo. Caso a alimentação tenha uma carga menor de propano, a separação é ainda mais eficiente, podendo chegar a 99,75% de propileno no produto para uma corrente com 90% de propileno na alimentação.

Sendo assim, essa tecnologia pode ser aplicada neste trabalho, em que a corrente que se deseja separar possui uma vazão de 550 kg/h e uma composição mássica de 89,4% de propileno, 9,3% de propano e o restante de hidrogênio, metano e etano e, portanto, se encontra dentro da faixa especificada (KUAH; EFFENDY; FAROOQ, 2018). Uma vez que as impurezas presentes na corrente possuem fraca interação com o material adsorvente em relação ao propano e ao propileno, assumiu-se que elas não causariam interferência no processo e sairiam principalmente na corrente rica em propano, estando presente apenas como traços na corrente de produto rica em propileno.

Os resultados reportados por Kuah, Effendy e Farooq (2018) foram usados na simulação como dados de entrada para um separador matemático que representou a unidade de VPSA no Aspen Plus® v8.8, visto que no simulador não há modelos prontos para equipamentos de adsorção. A recuperação de propileno obtida foi de 99,34%, resultando em uma pureza de 99,6% de propileno no produto nas mesmas condições de pressão e temperatura da referência, de maneira a atender às especificações da planta de produção de polipropileno.

#### 4.1.4. Compressores, válvulas, aquecedores e resfriadores

Para que as correntes de processo atinjam as condições de temperatura e pressão necessárias na entrada de cada equipamento, são utilizados diversos compressores, válvulas, aquecedores e resfriadores. Para mapear essas mudanças de estado e promover um melhor entendimento do processo, foram registradas na Tabela 10 os parâmetros de funcionamento de cada um desses equipamentos.

**Tabela 10** Mudanças de estado das correntes no processo de produção do propileno.

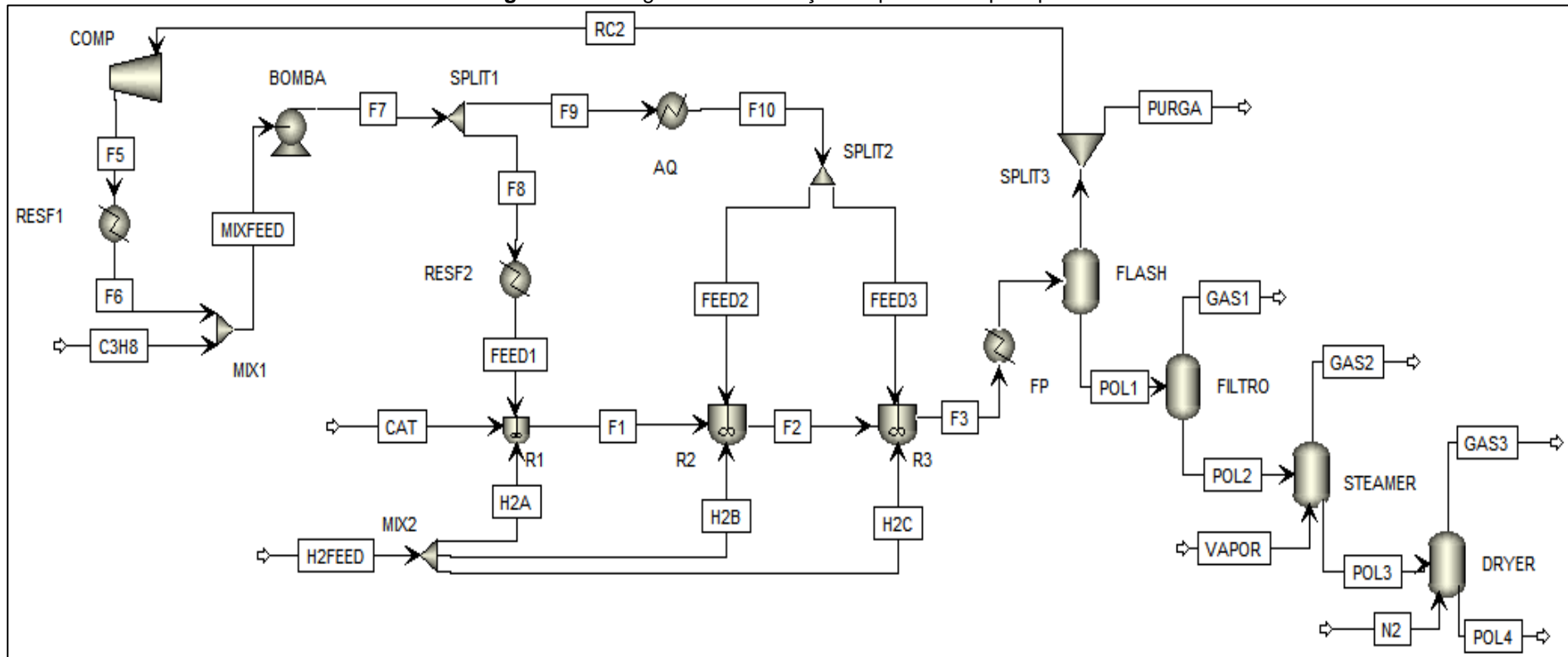
Equipamento	Vazão (kg/h)	Te (°C)	Ts (°C)	Pe (bar)	Ps (bar)	Utilidade
Aquecedor 1	4288,39	265	300	1	1	Óleo Combustível
Aquecedor 2	26712,79	10	35	50	50	Vapor de Baixa Pressão
Aquecedor 3	542,54	8,7	50	21	21	Vapor de Baixa Pressão
Resfriador 1	4288,34	420	35	10	10	Água
Resfriador 2	27255,33	113	10	50	50	Amônia
Resfriador 3	3037,73	35	25	1	1	Amônia
Compressor 1	4288,34	35	420	1	10	-
Compressor 2	3584,37	35	280	10	50	-
Válvula	542,54	10	8,6	50	21	-

Fonte: autoria própria.

#### 4.2. Processo de Produção de Polipropileno

O propileno obtido como produto pela conversão do glicerol foi usado como alimentação para a planta de polimerização e, com base no trabalho de Kim et al.(2016), foi realizada uma simulação do processo Spheripol para gerar um polipropileno com características de massa molecular e polidispersão semelhantes às da referência. O fluxograma da simulação desse processo realizada no Aspen Plus® v8.8 representado na Figura 37.

Figura 37 Fluxograma da simulação do processo Spheripol.

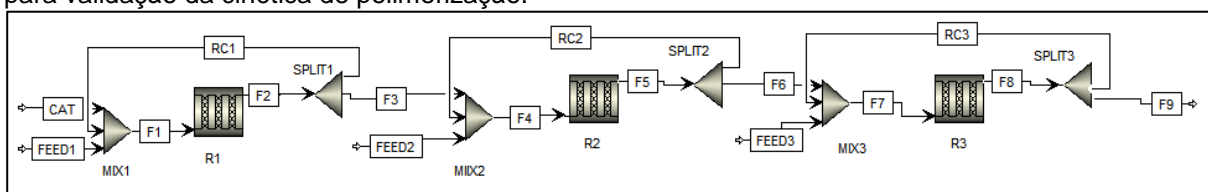


Fonte: autoria própria.

### 4.2.1. Validação

Antes de começar a simular o processo na escala desejada, foi necessário validar a cinética da reação de polimerização apresentada na Seção 3.2.2. com as condições da alimentação e de escala idênticas às da referência. Nessa etapa usou-se o modelo de reator de *loop* proposto por Kim et al. (2016), representado no fluxograma da Figura 38, que contém apenas o sistema reacional necessário para a validação.

**Figura 38** Fluxograma dos reatores de *loop* de polimerização modelados por PFRs com reciclo interno para validação da cinética de polimerização.



Fonte: autoria própria.

Os resultados obtidos de vazão de polímero produzido, índice de polidispersividade (PDI), massa molecular média numeral (MWN) e massa molecular média mássica (MWW) para cada reator são comparados com os da referência na Tabela 11.

**Tabela 11** Validação da cinética de polimerização.

Parâmetros	Simulação			Referência		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Vazão mássica de polipropileno (kg/h)	403,8581	16789,93	27071,95	335,77	16860,42	27181,42
PDI	1,914762	2,00056	2,017948	1,98	1,93	1,92
MW <sub>n</sub>	24.182	131.891	136.024	27.000	205.746	215.053
MW <sub>w</sub>	46.303	263.856	274.489	51.000	398.085	412.558

Fonte: autoria própria.

Observa-se que os resultados da simulação, apesar de não serem idênticos aos da referência, são suficientemente próximos aos da mesma para se afirmar que o modelo consegue expressar bem o comportamento da cinética de polimerização. As principais diferenças estão nas propriedades do polímero, visto que o polipropileno obtido na simulação obteve tamanho de cadeia um pouco menor do que o esperado. Essas discordâncias foram geradas provavelmente por divergências em relação ao modelo termodinâmico utilizado, que não foi especificado no trabalho de Kim et al.

(2016), e ao método de cálculo usado no simulador Aspen Plus® v8.8 em comparação ao do gPROMS, usado na referência.

Devido ao modelo de reator PFR com reciclo necessitar de um elevado esforço computacional para convergir, fez-se uso da mesma aproximação realizada por Zheng et al. (2011) na simulação completa. Os autores mostraram que o reator de *loop* pode ser representado, para fins de simulação, por um CSTR quando se utiliza alta razão de reciclo. A aproximação foi testada no simulador substituindo-se cada sistema de PFR por um CSTR e os resultados foram bastante semelhantes, tendo em vista as altas razões de reciclo nos reatores neste trabalho (75 para o pré-reator e 153 para os reatores principais).

#### 4.2.2. Reatores

A corrente de alimentação de propileno chega com uma vazão de 490 kg/h em fase líquida, é misturada com o reciclo da planta e é então bombeada com destino aos reatores. Com isso, a sua concentração é ajustada para que fique próxima à da referência, de maneira a se obter as mesmas concentrações na saída dos reatores e manter as características do polímero formado. Essa soma resulta em uma carga de 847 kg/h com 92% de propileno, 7% de propano e 1% de etano e metano, que é dividida e tem a temperatura ajustada para atender a cada reator.

O tamanho dos reatores foi calculado a partir dos tempos de residência inseridos no modelo, que foram obtidos na etapa de validação. Vale também destacar que, devido ao caráter exotérmico da reação de polimerização, todos os reatores necessitam ser encamisados para promover resfriamento e manter a temperatura constante. Os resultados dos volumes, do calor removido e das propriedades das correntes de saída de cada reator estão dispostos na Tabela 12.

**Tabela 12** Resultados obtidos nos reatores da etapa de polimerização.

	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>
PP Mass flow (kg/h)	7,208	297,910	479,323
PP Mass frac	0,220	0,541	0,566
PDI	1,998	1,987	1,985
MWn	24.665	142.024	147.085
MWw	49.289	282.243	291.987
Calor Dissipado (cal/s)	1.041,53	43.198,11	27.030,69
Volume (l)	17,08	914,79	914,65

Fonte: autoria própria.

#### 4.2.3. Vaso de *Flash* e Reciclo

Ao final da série de reatores, o produto segue por uma tubulação com aquecimento (*flash pipe*) para um vaso de *flash* onde os reagentes não convertidos passam para a fase vapor e são separados do polímero.

Para fins de simulação, o *flash pipe* foi considerado como um aquecedor simples, elevando a temperatura da corrente de saída do último reator de 70 °C para 85 °C e realizando uma pré-vaporização dos hidrocarbonetos não reagidos. O vaso de *flash* foi configurado para 85 °C e 2 bar, resultando em um polipropileno com pureza de 99,3% em massa e uma corrente gasosa de hidrocarbonetos com 82% em massa de propileno. A corrente de topo do *flash* passa por um compressor e um resfriador, sendo liquefeita a 50 °C e 25 bar, para ser misturada à alimentação, que se encontra nas mesmas condições de temperatura e pressão. Foi necessária a instalação de uma purga antes do compressor para evitar o acúmulo de inertes que entram no processo, visto que o propileno alimentado não é 100% puro.

#### 4.2.4. Filtro

Após o vaso de *flash*, o polímero passa por mais uma etapa de concentração sob a ação de um filtro a vácuo. O principal objetivo dessa etapa é remover a maior parte do monômero ainda dissolvido no polímero. Para simular o filtro foi usado um outro vaso de *flash* operando a 85 °C e 0,5 bar, que reduziu o percentual em massa de propileno no polímero de 0,6% para 0,15%. Dessa maneira foram obtidas composições de monômero no polipropileno semelhantes às obtidas por Lee et al. (2015) em seu trabalho e suficientes para que o propileno esteja presente no polímero apenas como traço após passar pelo *steamer* onde ele é dissolvido no vapor e removido.

#### 4.2.5. Steamer

Com o intuito de desativar o catalisador e parar completamente a reação, o polipropileno é tratado com vapor de água, que é um forte veneno para os catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Na simulação esse equipamento foi representado

por um vaso de *flash*, em que no topo entra o polipropileno vindo do filtro e pelo fundo entra uma carga de vapor saturado.

Para calcular a vazão de vapor necessária para que a desativação do catalisador fosse bem sucedida, tomou-se como base a patente registrada por Ferrara et al. (2012), que apresenta uma relação (Equação 16) para calcular esse parâmetro de acordo com a vazão de entrada de polímero, a diferença de temperatura do polímero entre a entrada e a saída do equipamento e de uma constante que depende das características físico-químicas do polímero e do vapor nas condições de operação (Equação 17).

$$F_{vap} = F_{pol} K \Delta T_{in/out} \quad (16)$$

$$K = K^* K_e \quad (17)$$

onde:

$K^*$  =  $C_{p_{pol}}$ /Calor de condensação do vapor;

$K_e$  = fator que considera o excesso teórico de vapor necessário para aquecer o polímero da  $T_{in}$  para a  $T_{out}$ .

Na patente, recomenda-se o uso de vapor saturado e de uma faixa de temperatura de 60 a 95 °C para a corrente de entrada, e de 90 a 115 °C para a corrente de saída de polímero. Os parâmetros usados no cálculo da vazão de vapor na simulação se encontram na Tabela 13.

**Tabela 13** Parâmetros para o cálculo da vazão de entrada de vapor no *steamer*.

Parâmetro	Valor	Unidade
$F_{pol}$	479,3233	kg/h
$T_{in}$	85	°C
$T_{out}$	105	°C
$K^*$	0,001082	1/°C
$K_e$	1,5	-
$(Cp)_{pol}$	0,58	kcal/kg.°C
Hlv(vapor)	536,2572	kcal/kg
$T_{vap}$	105	°C
$P_{vap}$	1,2	bar
$F_{vap}$	15,55266	kg/h

Fonte: autoria própria.

Para fins de simulação, foi usado o modelo de um tanque de *flash* para representar o *steamer*. O mesmo foi operado sob condições de semelhantes às do vapor de entrada

#### 4.2.6. Secador

Após a desativação do catalisador, uma parte do vapor utilizado fica dissolvido no polímero. Para remover essa umidade, o polipropileno segue para um secador, no qual ocorre a entrada de um gás inerte aquecido (usualmente N<sub>2</sub>) pelo fundo em contra-corrente com o pó de polipropileno promovendo a fluidização do leito. Utilizou-se um tanque de *flash* para representar o secador. A vazão de entrada de nitrogênio e as condições de operação deste equipamento foram ajustadas para que a quantidade de água dissolvida no polímero fosse menor do que 0,1% em massa, com os valores de 15 kg/h de N<sub>2</sub>, 100 °C e 1 bar, respectivamente.

#### 4.2.7. Compressores, bombas, aquecedores e resfriadores

Para que as correntes de processo atinjam as condições de temperatura e pressão necessárias na entrada de cada equipamento, são utilizados diversos compressores, bombas, aquecedores e resfriadores. Para mapear essas mudanças de estado e promover um melhor entendimento do processo, foram registradas na Tabela 14 os parâmetros de funcionamento de cada um desses equipamentos.

**Tabela 14** Mudanças de estado das correntes no processo de produção do polipropileno.

Equipamento	Vazão (kg/h)	Te (°C)	Ts (°C)	Pe (bar)	Ps (bar)	Utilidade
Aquecedor	877,6374	54	70	35	35	Vapor de baixa pressão
<i>Flash Pipe</i>	912,898	70	85	35	35	Vapor de baixa pressão
Resfriador 1	422,4509	305	50	25	25	Água
Resfriador 2	35,03918	54	20	35	35	Amônia
Compressor	422,4509	85	305	1	25	-
Bomba	912,6765	51	54	25	35	-

Fonte: autoria própria.



## 5. Análise Econômica

Neste capítulo serão realizados os cálculos para obter o custo aproximado dos equipamentos usados nas plantas de produção de propileno e polipropileno com o objetivo de estimar o custo de investimento para a construção dessas plantas de acordo com o Método de Lang (SEIDER, SEADER, LEWIN, 2003).

Primeiramente serão obtidos os preços *f.o.b.* dos equipamentos envolvidos nos processos a partir de fórmulas empíricas disponíveis na literatura (SEIDER, SEADER, LEWIN, 2003), que posteriormente serão atualizados para o preço atual, visto que essas correlações foram determinadas há alguns anos. Para isso, o preço calculado deve ser multiplicado pelo *Plant Cost Index*, um fator divulgado periodicamente pela *Chemical Engineering Magazine*.

Uma vez calculado o total do preço dos equipamentos, é possível obter o investimento fixo multiplicando-se esse montante por outros dois fatores: o primeiro de 1,05 para considerar o transporte dos equipamentos até o local da planta e o segundo é o fator de Lang. Esse procedimento de cálculo está descrito na Equação 18.

$$I_F = 1,05 \times f_L \times \sum_i \left( \frac{PCI}{PCI_b} \right) C_i \quad (18)$$

onde:

$I_F$  é o investimento fixo;

$f_L$  é o fator de Lang;

PCI é o *Plant Cost Index* para o ano de projeto;

$PCI_b$  é o *Plant Cost Index* para o ano base;

$C_i$  é o custo *f.o.b.* de aquisição do equipamento  $i$ .

O fator de Lang abrange os custos de instalação, instrumentação e controle, encanamento, rede elétrica, construções auxiliares, aquisição do terreno, custos de construção, engenharia e taxas envolvidas. O seu valor depende do tipo de matéria envolvido nas operações. Para uma planta que processa apenas fluidos, o valor de  $f_L$  é de 4,8.

## 5.1. Cálculo do Custo Estimado dos Equipamentos

Todas as fórmulas para obtenção dos preços *f.o.b.* utilizadas neste trabalho foram retiradas de Seider *et al.* (2003) e correspondem a dados do ano 2000, de modo que o  $PCI_b$  é igual a 394. O valor publicado de PCI consolidado anual mais recente foi de 596,2, para o ano de 2020.

### 5.1.1. Compressores

O custo dos compressores foi calculado a partir da sua potência ( $P_c$ ) pela Equação 19.

$$C_B = \exp(7,2223 + 0,8 \ln(P_c)) \quad (19)$$

### 5.1.2. Bombas

O custo base ( $C_B$ ) de uma bomba centrífuga é dado pela Equação 20, a qual depende do fator  $S$ , que é calculado pela Equação 21.

$$C_B = \exp\{9,25951 - 0,6019[\ln(S)] + 0,0519[\ln(S)]^2\} \quad (20)$$

$$S = Q(H)^{0,5} \quad (21)$$

onde:

$H$  é a carga da bomba em ft;

$Q$  é a vazão que passa pela bomba em gpm.

O custo final da bomba é representado pela Equação 22, que multiplica o custo base por dois fatores, um referente ao tipo da bomba ( $F_T$ ) e o outro ao seu material ( $F_M$ ). Para bombas de um estágio, orientação vertical e 3600 rpm, o fator de tipo é igual a 1, e para bombas de aço carbono o fator material é igual a 1,35.

$$C_P = F_T F_M C_B \quad (22)$$

Além do custo da bomba, também deve-se considerar o custo do seu motor elétrico associado representado pela Equação 23, na qual  $P_C$  é a energia consumida em Hp, que pode ser calculada com a Equação 24.

$$C_B = \exp\{5,4866 + 0,13141[\ln(P_C)] + 0,053255[\ln(P_C)]^2 + 0,028628[\ln(P_C)]^3 - 0,0035549[\ln(P_C)]^4\} \quad (23)$$

$$P_C = \frac{QH\rho}{33.000\eta_P\eta_M} \quad (24)$$

onde:

H é a carga da bomba em ft;

Q é a vazão que passa pela bomba em gpm;

$\rho$  é a densidade do líquido em lb/galão;

$\eta_P$  e  $\eta_M$  são as eficiências da bomba e do motor, respectivamente, e podem ser calculados pelas Equações 25 e 26:

$$\eta_P = -0,316 + 0,24015 \ln(Q) - 0,01199 \ln(Q)^2 \quad (25)$$

$$\eta_M = 0,80 + 0,319 \left[ \ln\left(\frac{QH\rho}{33.000\eta_P}\right) \right] - 0,00182 \left[ \ln\left(\frac{QH\rho}{33.000\eta_P}\right) \right]^2 \quad (26)$$

### 5.1.3. Trocadores de Calor

Para calcular o custo dos trocadores de calor foi utilizada a ferramenta Aspen Heating Exchanger Design & Rating acoplada ao Aspen Plus® v8.8. A partir dos dados de simulação usando o modelo de trocador de calor *shortcut*, foi possível obter os dados das correntes de entrada e saída para cada trocador e das vazões de utilidade necessárias, que por sua vez foram utilizados como valores de entrada para um modelo mais rigoroso usado pela ferramenta citada anteriormente.

Essa ferramenta recalcula as vazões e temperaturas das correntes e retorna como resultado os valores das dimensões, dos coeficientes de troca térmica do trocador e de uma estimativa de custo do equipamento, considerando a geometria

BEM para os trocadores e selecionando o lado mais adequado (casco ou tubo) para a passagem de cada fluido.

Apenas o trocador de calor AQ1, por ser um trocador por aquecimento direto, teve seu custo estimado separadamente por meio Equação 27:

$$C_P = F_P F_M C_B \quad (27)$$

na qual  $F_M$  é o fator material que equivalente a 1,7 para o aço carbono,  $C_B$  é o custo base e depende do calor absorvido no processo em BTU/h de acordo com a Equação 28, e  $F_P$  é o fator de pressão, que pode ser calculado pela Equação 29

$$C_B = \exp[0,08505 + 0,766 \ln(Q)] \quad (28)$$

$$F_P = 0,986 - 0,0035 \left(\frac{P}{500}\right) + 0,0175 \left(\frac{P}{500}\right)^2 \quad (29)$$

#### 5.1.4. Reatores, Vasos de *Flash* e Adsorvedores

O uso de vasos pressurizados é comum em diversos equipamentos, como vasos de adsorção, reatores e vasos de *flash*. Sendo assim, a estimativa de custo desse tipo de vaso poderá ser utilizada para mais de um equipamento.

Para equipamentos com recheio, como no caso de adsorvedores e do reator de leito fixo usado para converter o glicerol em propileno, o custo desse recheio deve ser considerado além do custo do vaso.

Em equipamentos de grande porte é também necessário considerar um custo associado a plataformas, escadas e outras estruturas externas que sirvam como suporte. Dessa maneira, o custo desses equipamentos pode ser representado pela Equação 30:

$$C_P = f_M C_V + C_{PL} + V_R C_R \quad (30)$$

onde:

$f_M$  é o fator de material.

$C_V$  é o custo do vaso.

$C_{PL}$  é o custo das estruturas externas.

$V_R$  é o volume de recheio.

$C_R$  é o custo do recheio.

Para vasos verticais e horizontais, o custo ( $C_V$ ) pode ser calculado pelas Equações 31 e 32, respectivamente, as quais dependem do peso do equipamento ( $W$ ). O peso do equipamento é obtido pela Equação 33 a partir das dimensões e da espessura da parede, que está diretamente relacionada com a pressão de projeto.

$$C_V = \exp\{6,775 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\} \quad (31)$$

$$C_V = \exp\{8,717 + 0,2330[\ln(W)] + 0,04333[\ln(W)]^2\} \quad (32)$$

$$W = \pi(D + t_s)(L + 0,8D)t_s\rho \quad (33)$$

onde:

$W$  é o peso do equipamento em lb.

$D$  é o diâmetro interno do equipamento.

$L$  é altura (vasos verticais) ou comprimento (vasos horizontais).

$\rho$  é a densidade do material.

$t_s$  é a espessura da parede do equipamento

A espessura da parede para vasos com pressão maior ou igual à atmosférica depende da pressão de projeto ( $P_d$ ), do diâmetro do equipamento ( $D$ ), do estresse máximo permitido do material ( $S$ ) e da eficiência da solda ( $E$ ), e pode ser calculada pela Equação 34.

$$t_s = \frac{P_d D_i}{2SE - 1,2P_d} \quad (34)$$

É recomendável que a pressão de projeto seja sempre superior à pressão de operação. Para pressões de operação entre 0 e 5 psig, deve-se usar uma pressão de projeto de 10 psig. Caso a pressão de operação esteja na faixa de 10 a 1000 psig, a pressão de projeto pode ser estimada pela Equação 35 (SEIDER, SEADER, LEWIN, 2003).

$$P_d = \exp\{0,60608 + 0,916115[\ln(P_o)] + 0,0015655[\ln(P_o)]^2\} \quad (35)$$

Por questões de segurança, há espessuras mínimas requeridas para determinadas faixas de diâmetro interno de vaso demonstradas na Tabela 15.

**Tabela 15** Espessura Mínima por Faixa de Diâmetros de Vaso

<b>Diâmetro interno do vaso (ft)</b>	<b>Espessura mínima (in)</b>
Até 4	¼
4-6	5/16
6-8	3/8
8-10	7/16
10-12	½

Fonte: Seider, Seader e Lewin (2003).

Além disso, deve-se adicionar o valor de 1/8 na espessura utilizada levando em conta possíveis desgastes do material e corrosão.

O valor do  $C_{PL}$  depende das dimensões do vaso, podendo ser calculado pelas Equações 36 e 37 para vasos horizontais ( $3 < D_i < 12$  ft) e verticais ( $3 < D_i < 21$  ft e  $12 < L < 40$  ft), respectivamente.

$$C_{PL} = 1580(D_i)^{2,0294} \quad (36)$$

$$C_{PL} = 285,1(L)^{0,73960}(D_i)^{7,0684} \quad (37)$$

#### **5.1.4.1. Dimensionamento de Vasos de Flash**

Para obter as dimensões necessárias para calcular o custo dos vasos de flash usados nas simulações, foi utilizada a metodologia proposta por Towler e Sinnott (2008). Segundo os autores, o diâmetro do vaso deve ser suficientemente grande para

que a velocidade do gás seja menor do que a velocidade de separação das gotículas de líquido.

Com essa premissa é possível calcular o diâmetro e a altura de líquido sabendo a vazão e densidade de líquido e de gás no equipamento, assumindo o tempo de residência de líquido de 10 min sugerido pelos autores. Para obter a altura do vaso, um valor que depende do diâmetro é acrescido à altura de líquido.

#### 5.1.4.2. Dimensionamento dos Reatores

Para dimensionar o reator de leito fixo de hidrogenólise do glicerol, foi utilizado o parâmetro de velocidade espacial mássica de  $5,4 \text{ h}^{-1}$  WHSV, fornecido por Mota et al. (2016), que é igual à vazão de alimentação dividida pela massa de catalisador no leito do reator. Obtendo a massa de catalisador e sabendo a sua porosidade, foi possível obter o volume de recheio para estimar o volume total do reator. Foi considerada uma relação 1:3 entre diâmetro e comprimento para o cálculo do custo. A Tabela 16 contém as principais propriedades do catalisador utilizado.

**Tabela 16** Características do Catalisador de Hidrogenólise de Fe/Mo em suporte de C.A.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>	<b>Fonte</b>
Porosidade (%)	25,76	(CERÓN, 2017)
Densidade (kg/L)	1,33	(CERÓN, 2017)
Área Superficial (km <sup>2</sup> /kg)	0,28	(CERÓN, 2017)
Preço (US\$/kg)	1,50	(ALIBABA, 2021)

Fonte: autoria própria

Já para os reatores tubulares de *loop*, considerou-se o seu custo equivalente ao de 4 vasos verticais de acordo com a geometria do reator. As partes horizontais foram desconsideradas pois, segundo Regitano, Zacca e Secchi (2003), a dimensão da região horizontal do reator deve ser minimizada para evitar o acúmulo de polímero nas paredes do tubo e, portanto, contribuirão de forma pouco significativa para o custo. Para o primeiro reator (“*baby loop*”) considerou-se apenas dois vasos verticais, pois sua menor dimensão permite um *design* mais simples.

A relação entre diâmetro e comprimento dos reatores de *loop* usadas por Kim et al (2016) foi mantida para o cálculo de custo, sendo essa relação igual a 1:268 para o primeiro reator e 1:317 para os seguintes.

#### 5.1.4.3. Dimensionamento dos Adsorvedores

O volume dos adsorvedores depende da quantidade de recheio necessária para remover a quantidade desejada de adsorbato durante todo o tempo de operação.

Foi considerado um tempo de operação de 6 meses para a troca do recheio e dois vasos operando em paralelo. A relação entre diâmetro e altura utilizada para o cálculo do custo foi de 1:3.

Sabendo a capacidade de adsorção da alumina ativada usada como recheio, a sua porosidade e densidade, é possível calcular a massa de catalisador necessária e o volume de vaso para suportar essa quantidade. A Tabela 17 contém as principais propriedades do adsorvente utilizado.

**Tabela 17** Características da Alumina Ativada.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>	<b>Fonte</b>
Porosidade (%)	57	
Densidade (kg/L)	0,85	(KELLER;
Área Superficial (km <sup>2</sup> /kg)	0,32	ANDERSON; YON,
Capacidade de Adsorção (kg recheio/ kg adsorbato)	0,3	1988)

Fonte: autoria própria

#### 5.1.4.4. Dimensionamento do VPSA

O VPSA utilizado possuía um ciclo de sete etapas, semelhante ao sugerido por Kuah, Effendy e Farooq (2018), sendo elas a pressurização a partir da alimentação, a adsorção contínua sob alta pressão, a despressurização em co-corrente por equalização com outro tanque, a passagem de propileno produto em co-corrente para lavagem, a evacuação do vaso em contra-corrente com uso de vácuo, a pressurização por entrada em co-corrente da vazão de saída da equalização de outro tanque e a pressurização por reentrada do produto utilizado para lavagem.



Utilizando a ciclização proposta pelos autores, seriam necessárias pelo menos duas baterias de VPSA em paralelo contendo 3 vasos cada para gerar uma vazão de saída contínua de produto. O número de baterias utilizadas impacta na vazão de saída, de maneira que o aumento desse número leva a menores variações da mesma e conseqüentemente o custo de trocadores de calor e compressores inerentes ao sistema de VPSA é reduzido, uma vez que necessitam de menor capacidade.

No trabalho de Kuah, Effendy e Farooq (2018), foi realizada uma otimização para minimizar o custo do sistema de VPSA utilizando o número de baterias como um dos parâmetros. Entretanto, neste trabalho optou-se pelo uso de apenas duas baterias, visto que a vazão de alimentação é consideravelmente menor do que a usada por Kuah, Effendy e Farooq (2018) e, portanto, estima-se que a variação absoluta de vazão não provoque um aumento excessivo no custo dos equipamentos periféricos relacionados aos sistema de VPSA.

Vale ressaltar que a variação de vazões dentro sistema de VPSA não prejudica os equipamentos subseqüentes na planta devido ao uso de um tanque pulmão que mantém a vazão de produto constante, apesar desse tanque não estar representado na simulação.

O dimensionamento de um vaso do sistema VPSA é realizado de forma semelhante ao de um adsorvedor (Seção 5.4.1.3), mas o tempo de operação usado é o tempo de um ciclo. Foi considerado um tempo de ciclo de 15 minutos, semelhante ao tempo usado por Kuah, Effendy e Farooq (2018). As principais propriedades da zeólita 4A usada como adsorvente estão na Tabela 18.

**Tabela 18** Características da Zeólita 4A

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Porosidade (%)	0,43
Densidade (kg/L)	1,21
Capacidade de Adsorção (kg recheio/ kg adsorbato)	2

Fonte: Kuah, Effendy e Farooq (2018).

Além do custo dos vasos recheados, o custo de equipamentos associados, como trocadores de calor, compressores e sistemas de vácuo, impactam significativamente no custo total do sistema de VPSA. Kuah, Effendy e Farooq (2018) obtiveram como resultado da sua otimização um custo associado a essas unidades

periféricas de 50% do custo total. O mesmo percentual foi utilizado para representar o custo desses equipamentos em relação ao sistema de VPSA neste trabalho.

### **5.1.5. Separador por Membrana**

O custo do separador de membrana é determinado pela área total de superfície necessária. Considerou-se um custo de 35 US\$/ft<sup>2</sup> no módulo de membrana sugerido por Seider, Seader e Lewin (2003). A área de membrana obtida como resultado da simulação para obter a separação desejada foi de 1600 m<sup>2</sup>.

### **5.1.6. Filtro**

O modelo de filtro a vácuo usado para remover o monômero do polímero produzido em plantas de polimerização pode variar dependendo de cada caso. Ainda que o modelo não seja especificado, é possível estimar o seu custo a partir de área de filtração, que usualmente é obtida através de experimentos de filtração a vácuo em menores escalas.

Não possuindo dados experimentais adequados, pode-se obter uma primeira aproximação do custo do filtro considerando o cálculo para o custo de um filtro de tambor rotativo a vácuo operando a 20 rotações por hora com uma taxa de filtração de 1500 lb/ft<sup>2</sup>dia, a uma pressão de vácuo de 18 a 25 in Hg para partículas finas e com uma taxa de filtração de 6000 lb/ft<sup>2</sup>dia, a uma pressão de vácuo de 2 a 6 in Hg para partículas mais grossas (SEIDER; SEADER; LEWIN, 2003).

Para a filtração do polipropileno foi usada a taxa de filtração para partículas grossas e uma pressão de vácuo de 6 in Hg. A área pode ser calculada pela razão entre a vazão de alimentação do filtro e a taxa de filtração. Sabendo-se o valor da área, é possível calcular o custo a partir da Equação 38.

$$C_p = \exp\{11,42 - 0,1905 \ln(A) + 0,0554[\ln(A)]^2\} \quad (38)$$

### **5.1.7. Secador**

Para calcular o custo do equipamento de secagem do polímero foi considerado modelo de secador rotatório contínuo por aquecimento direto com nitrogênio. Usando

uma relação de 4:1 entre altura e diâmetro e uma taxa de evaporação por unidade de volume de 0,3 lb/h-ft<sup>3</sup> sugeridas por Seider, Seader e Lewin (2003), foi possível dimensionar o secador. O custo total é função da área de superfície do equipamento e pode ser determinado pela Equação 39.

$$C_p = \exp\{10,158 - 0,1003 \ln(A) + 0,04303[\ln(A)]^2\} \quad (39)$$

## 5.2. Custo de Produção

Além do custo dos equipamentos, deve-se considerar também os custos de produção ao avaliar a viabilidade de um investimento para a construção de uma planta química industrial. O custo de produção está relacionado à operação diária da planta e é dividido em custos diretos e indiretos, e despesas gerais.

Os custos diretos englobam a aquisição de matérias-primas, utilidades e catalisadores, o custo de mão-de-obra, supervisão técnica, disposição de efluentes, manutenção e reparos, suprimentos operacionais, encargos de laboratório, patentes e *royalties*.

Os custos indiretos envolvem gastos de empacotamento e estocagem de materiais, depreciação, pagamento de impostos locais e seguro.

As despesas gerais incluem as despesas administrativas, o custo de distribuição e venda dos produtos e o gasto com pesquisa e desenvolvimento.

Para calcular os custos de produção, foi considerado um fator de operação de 24 horas por dia com 330 dias de atividade no ano. Os volumes de entrada e saída das correntes de processo foram retirados diretamente do simulador Aspen Plus<sup>®</sup> v8.8. Os preços dos componentes envolvidos foram compilados de diversas fontes e estão dispostos na Tabela 19.

**Tabela 19** Preços de Matéria-Prima, Produtos e Insumos

<b>Matéria-Prima</b>	<b>Preço Unitário (US\$/kg)</b>	<b>Fonte</b>
Glicerol	0,435	(COMEXSTAT, 2021)
Hidrogênio	2,756	*
<b>Adsorventes e Recheios</b>		
Alumina Ativada	0,690	( ZHENGZHOU KELIN, 2021)
Zeólita 4A	0,350	( TIANJIN CREDIT INTERNATIONAL, 2021)
<b>Catalisadores</b>		
TiCl <sub>4</sub>	1,100	( QINGDAO TIDA INTERNATIONAL, 2021)
TEAl	1,170	(M&J INTERNATIONAL, 2021)
Catalisador Fe/Mo	1,050	("Kouga Corporation", 2021)
<b>Utilidades e Insumos</b>		
Óleo Combustível B1	0,420	(ANP, 2021)
Nitrogênio Gasoso	0,007	(NINGBO DSW , 2021)
Vapor de Baixa Pressão	0,004165	Aspen Plus® v8.8
Água	0,000004	Aspen Plus® v8.8
Eletricidade	0,1373**	(ANEEL, 2021)
Disposição de Efluentes	0,036	(TURTON et al., 2018)
<b>Produtos</b>		
Propileno	2,480	*
Polipropileno	1,215	(YANCHANG, 2021)

\*Média de preços de mais de uma fonte (AIR GAS, 2021; BEIJING TARGET, 2021; CHENGDU HONGJIN, 2021; CHENGDU TAIYU, 2021; QUZHOU JINYUAN HONGTAI, 2021)

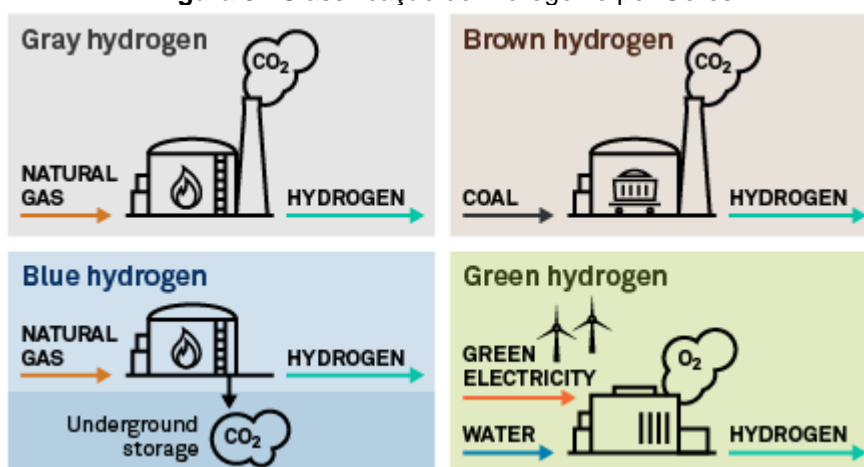
\*\*Unidade de preço em US\$/kWh.

Para o glicerol foi considerado o seu preço médio unitário de exportação no Brasil em 2021. Esse valor foi adotado para simular o preço de venda do glicerol excedente da produção local.

Na pesquisa de preços para o propileno, buscou-se fontes com um produto de pureza maior do que 99,5%, que é a necessária para a polimerização. Foram encontradas algumas referências com a especificação de refrigerante r1270 ou r290 para esse produto e outras sem essa classificação. No entanto, o preço não apresentou muita variação entre elas, com um valor médio de 2,48 US\$/kg, bem acima do preço do polipropileno.

O preço do hidrogênio pode variar bastante de acordo com a sua fonte de produção. O preço apresentado na Tabela 19 foi calculado a partir da média entre diferentes custos de produção de hidrogênio de diferentes fontes, classificadas pelas cores marrom (1,8 US\$/kg), cinza (2,05 US\$/kg), azul (2,40 US\$/kg) e verde (3,00 – 6,55 US\$/kg) (S&P GLOBAL, 2021; IEA, 2019) . A classificação dos meios de produção do hidrogênio por cores está representada na Figura 20.

**Figura 37** Classificação do Hidrogênio por Cores



Fonte: S&P GLOBAL (2021)

Os custos com mão-de-obra foram obtidos a partir do produto entre salário médio para operadores industriais no Brasil (GLASSDOOR, 2021) e o número de trabalhadores necessários para operar a planta. O número de trabalhadores foi calculado pela Equação 40, considerando uma divisão de cinco turnos de operação por dia (TURTON et al., 2009).

$$N_{OL} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})^{0,5} \quad (40)$$

onde:

$N_{OL}$  é o número de trabalhadores por turno;

$P$  é o número de equipamentos que operam com sólidos;

$N_{np}$  é o número de equipamentos que não envolvem o manuseio de sólidos particulados, que engloba colunas, reatores e trocadores de calor.

Os demais custos de produção foram estimados a partir de correlações disponíveis na literatura, apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20** Correlações para o cálculo dos custos de produção

<b>Custo</b>	<b>Correlação</b>
<b>Custos diretos</b>	
Supervisão técnica	0,18 da Mão-de-obra
Manutenção e reparos	0,06 do Investimento fixo
Suprimentos operacionais	0,15 de Manutenção e reparos
Encargos de laboratório	0,15 da Mão-de-obra
Patentes e royalties	0,03 do Custo de produção
<b>Custos indiretos</b>	
Empacotamento e estocagem	0,6 de (Mão-de-obra + Supervisão técnica + Manutenção e reparos)
Impostos locais	0,032 do Investimento fixo
Seguro	0,005 do Investimento fixo
<b>Despesas gerais</b>	
Custos administrativos	0,15 de (Mão-de-obra + Supervisão técnica + Manutenção e reparos)
Distribuição e venda dos produtos	0,11 do Custo de produção
Pesquisa e desenvolvimento	0,05 do Custo de produção

Fonte: TURTON et al. (2009)

## 6. Resultados e Discussão

### 6.1. Hidrogenólise do Glicerol a Propileno

As propriedades das correntes do processo de hidrogenólise do glicerol a propileno estão apresentadas na Tabela 21.

**Tabela 21** Caracterização das Correntes do Processo de Hidrogenólise do Glicerol

Correntes	C3H8	C3H10	F1	F2	F3	F4	F5
Temperatura (°C)	50,0	50,0	25,0	264,4	300,0	300,0	35,0
Pressão (bar)	25,0	21,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fração de Vapor	0,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
Entalpia Mássica (cal/g)	41,31	-542,69	-482,54	203,88	297,63	192,45	-493,98
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,460	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Massa Média Molar (g/mol)	42,07	31,38	2,77	2,77	2,77	2,75	2,75
Vazão Total Mássica (kg/h)	483,73	58,81	4288,39	4288,39	4288,39	4288,34	4288,34
Fração Mássica							
GLICEROL	0,00000	0,00000	0,27876	0,27876	0,27876	0,00000	0,00000
PROPENO	0,99606	0,05443	0,00000	0,00000	0,00000	0,11464	0,11464
PROPANO	0,00353	0,83407	0,00000	0,00000	0,00000	0,01201	0,01201
H2O	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,16360	0,16360
H2	0,00000	0,01513	0,72124	0,72124	0,72124	0,70836	0,70836
METANO	0,00014	0,03267	0,00000	0,00000	0,00000	0,00049	0,00049
ETANO	0,00027	0,06370	0,00000	0,00000	0,00000	0,00091	0,00091

Fonte: Autoria Própria

**Tabela 22** Caracterização das Correntes do Processo de Hidrogenólise do Glicerol (Continuação)

<b>Correntes</b>	<b>F6</b>	<b>F7</b>	<b>F8</b>	<b>F9</b>	<b>F10</b>	<b>F11</b>	<b>F12</b>
Temperatura (°C)	419,5	35,0	35,0	35,0	279,1	113,4	10,0
Pressão (bar)	10,0	10,0	10,0	10,0	50,0	50,0	50,0
Fração de Vapor	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
Entalpia Mássica (cal/g)	506,61	-567,30	-103,30	35,32	776,31	51,48	-40,47
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,000	0,001	0,001	0,001	0,003	0,017	0,024
Massa Média Molar (g/mol)	2,75	2,75	2,45	2,36	2,36	10,93	10,93
Vazão Total Mássica (kg/h)	4288,34	4288,34	3744,58	3584,37	3584,37	27255,33	27255,33
Fração Mássica							
GLICEROL	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
PROPENO	0,11464	0,11464	0,13073	0,13657	0,13657	0,72797	0,72797
PROPANO	0,01201	0,01201	0,01369	0,01430	0,01430	0,06830	0,06830
H2O	0,16360	0,16360	0,04278	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
H2	0,70836	0,70836	0,81120	0,84746	0,84746	0,13935	0,13935
METANO	0,00049	0,00049	0,00056	0,00058	0,00058	0,04734	0,04734
ETANO	0,00091	0,00091	0,00104	0,00109	0,00109	0,01704	0,01704
<b>Correntes</b>	<b>F13</b>	<b>F14</b>	<b>F15</b>	<b>F16</b>	<b>F17</b>	<b>FEED</b>	<b>H2</b>
Temperatura (°C)	10,0	35,0	35,0	8,7	50,0	25,0	35,0
Pressão (bar)	50,0	50,0	50,0	21,0	21,0	1,0	1,0
Fração de Vapor	1,00	1,00	0,76	0,04	1,00	0,68	1,00
Entalpia Mássica (cal/g)	-40,17	-18,62	-58,27	-55,13	37,64	-1654,49	34,20
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,023	0,021	0,066	0,333	0,044	0,002	0,000
Massa Média Molar (g/mol)	10,77	10,77	24,32	40,57	40,57	30,98	2,02
Vazão Total Mássica (kg/h)	26712,79	26712,79	23675,06	542,54	542,54	1250,67	3037,73
Fração Mássica							
GLICEROL	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,95585	0,00000
PROPENO	0,72460	0,72460	0,81758	0,89399	0,89399	0,00000	0,00000
PROPANO	0,06778	0,06778	0,07648	0,09356	0,09356	0,00000	0,00000
H2O	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
H2	0,14215	0,14215	0,03208	0,00164	0,00164	0,04415	1,00000
METANO	0,04823	0,04823	0,05441	0,00366	0,00366	0,00000	0,00000
ETANO	0,01724	0,01724	0,01945	0,00715	0,00715	0,00000	0,00000

Fonte: Autoria Própria



**Tabela 23** Caracterização das Correntes do Processo de Hidrogenólise do Glicerol (Continuação)

Correntes	H2OA	H2OB	HC	REC
Temperatura (°C)	35,0	35,0	10,0	25,0
Pressão (bar)	10,0	10,0	50,0	1,0
Fração de Vapor	0,00	0,00	0,00	1,00
Entalpia Mássica (cal/g)	-3762,66	-3779,24	-55,13	-0,03
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,980	0,984	0,511	0,000
Massa Média Molar (g/mol)	18,05	18,02	40,57	2,02
Vazão Total Mássica (kg/h)	543,76	160,20	542,54	3037,73
Fração Mássica				
GLICEROL	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
PROPENO	0,00383	0,00000	0,89399	0,00000
PROPANO	0,00049	0,00000	0,09356	0,00000
H2O	0,99557	1,00000	0,00000	0,00000
H2	0,00010	0,00000	0,00164	1,00000
METANO	0,00000	0,00000	0,00366	0,00000
ETANO	0,00001	0,00000	0,00715	0,00000

Fonte: Autoria Própria

Os preços dos equipamentos utilizados nesse processo e o investimento fixo são descritos na Tabela 24. A Figura 38 apresenta a distribuição destes custos. Observa-se que o valor dos compressores e dos trocadores de calor representam a maior parte dos gastos com equipamentos, 74,7% e 18,1% respectivamente.

Os custos de produção são mostrados na Tabela 25 e a distribuição destes custos é apresentada na Figura 39. Nessas representações estão dispostos três cenários gerados a partir do cenário base da simulação, cujas diferenças serão explicitadas detalhadamente ao longo da seção.

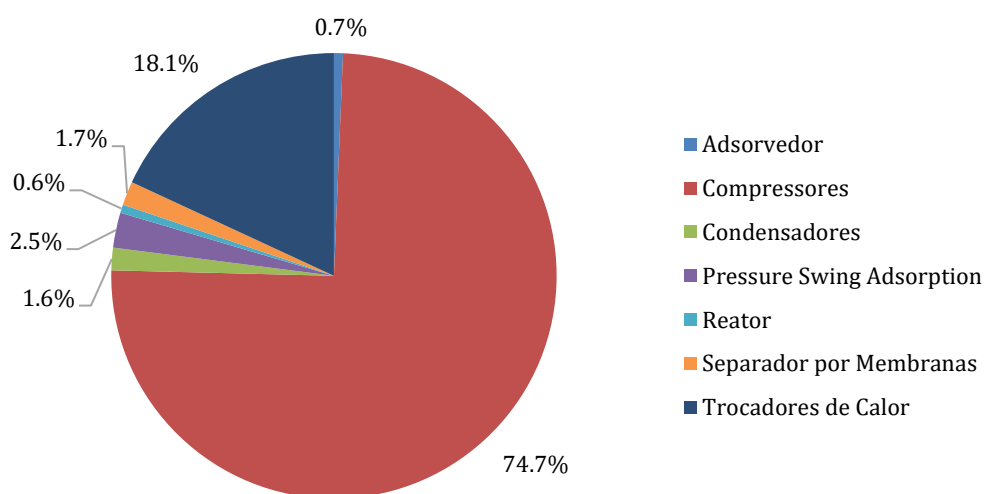
O custo de utilidade da amônia usada como fluido refrigerante em alguns dos trocadores de calor não foi considerado, pois assumiu-se um ciclo fechado para essa operação de resfriamento.

Também não foi considerado um aproveitamento das correntes de saída com altos teores de propano e propileno, que poderiam ser utilizadas como combustível para um sistema de co-geração ou reaproveitadas no processo de alguma outra maneira.

**Tabela 24** Custo dos equipamentos e do investimento fixo da etapa de hidrogenólise

Nome	Tipo de Equipamento	Valor (US\$)
AQ1	Trocadores de Calor	155.677,29
AQ2	Trocadores de Calor	15.421,00
AQ3	Trocadores de Calor	10.361,00
RESF1	Trocadores de Calor	29.654,00
RESF2	Trocadores de Calor	25.706,00
RESF3	Trocadores de Calor	1.101,64
TC	Trocadores de Calor	649.596,00
COMP1	Compressores	2.382.049,18
COMP2	Compressores	1.283.349,63
COND1	Condensadores	62.453,19
COND2	Condensadores	17.515,46
ADS	Adsorvedor	31.978,68
Reator	Reator	29.599,11
PSA	Pressure Swing Adsorption	124.903,86
SEP MEMB	Separador por Membranas	84.739,09
<b>Custo Total dos Equipamentos</b>		4.904.105,12
<b>Investimento fixo</b>		24.716.689,82
<b>Capital de giro</b>		4.634.379,34
<b>Investimento total</b>		29.351.069,16

Fonte: autoria própria

**Figura 38** Distribuição dos Custos por Tipo de Equipamento na Etapa de Hidrogenólise

Fonte: autoria própria

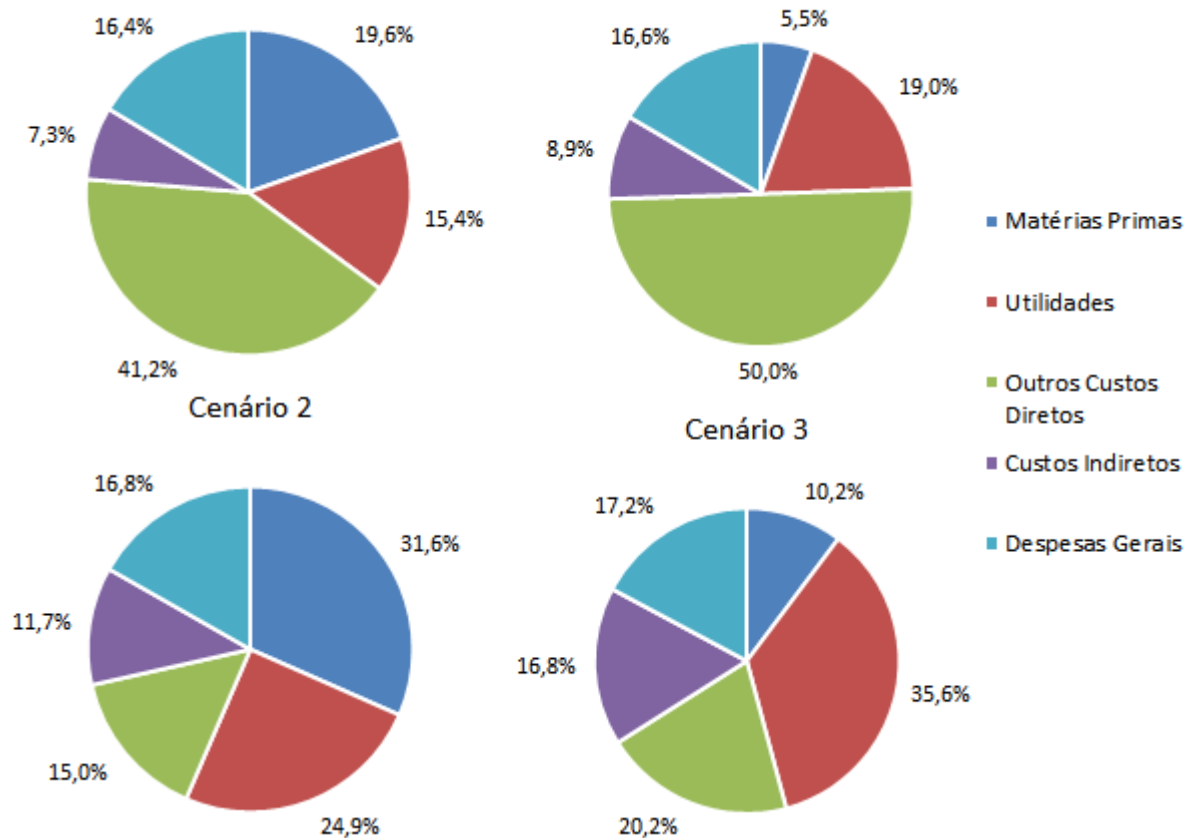
Observa-se que, para o cenário base, os principais custos de produção estão relacionados aos custos diretos, com destaque para o gasto com eletricidade necessário para operar os compressores da planta, o glicerol usado como matéria-prima e o custo de disposição de efluentes, derivados da separação da água formada durante a reação de hidrogenólise.

**Tabela 25** Custos de Produção da Planta de Hidrogenólise do Glicerol a Propileno

Custo de Produção	Valor (US\$)			
	Cenário Base	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3
<b>Custos Diretos</b>				
Matéria-Prima				
Glicerol	4.118.576,15	0,00	4.118.576,15	0,00
Hidrogênio	1.206.921,76	1.206.921,76	1.206.921,76	1.206.921,76
Mão de Obra	242.953,04	242.953,04	242.953,04	242.953,04
Supervisão Técnica	43.731,55	43.731,55	43.731,55	43.731,55
Utilidades				
Óleo Combustível	139.447,95	139.447,95	139.447,95	139.447,95
Vapor	39.430,49	39.430,49	39.430,49	39.430,49
Água de Resfriamento	45.627,87	45.627,87	45.627,87	45.627,87
Eletricidade	3.965.642,05	3.965.642,05	3.965.642,05	3.965.642,05
Adsorventes	3.881,44	3.881,44	3.881,44	3.881,44
Disposição de Efluentes	8.363.055,49	8.363.055,49	0,00	0,00
Manutenção e Reparos	1.483.001,39	1.483.001,39	1.483.001,39	1.483.001,39
Suprimentos Operacionais	222.450,21	222.450,21	222.450,21	222.450,21
Encargos de Laboratório	36.442,96	36.442,96	36.442,96	36.442,96
Patentes e Royalties	806.588,90	655.909,28	500.623,45	349.943,84
<b>Subtotal</b>	<b>20.717.751,3</b>	16.448.495,5	12.048.730,3	7.779.474,55
<b>Custos Indiretos</b>				
Empacotamento e Estocagem	1.061.811,59	1.061.811,59	1.061.811,59	1.061.811,59
Impostos Locais	790.934,07	790.934,07	790.934,07	790.934,07
Seguro	123.583,45	123.583,45	123.583,45	123.583,45
<b>Subtotal</b>	<b>1.976.329,11</b>	1.976.329,11	1.976.329,11	1.976.329,11
<b>Despesas-Gerais</b>				
Custos Administrativos	159.271,74	159.271,74	159.271,74	159.271,74
Distribuição e Venda dos Produtos	2.957.492,62	2.405.000,70	1.835.619,33	1.283.127,40
Pesquisa e Desenvolvimento	1.344.314,83	1.093.182,14	834.372,42	583.239,73
<b>Subtotal</b>	<b>4.461.079,19</b>	3.657.454,58	2.829.263,49	2.025.638,87
Custo Total de Produção	26.886.296,6	21.863.642,7	16.687.448,4	11.664.794,5
Receita	9.463.729,57	9.463.729,57	9.463.729,57	9.463.729,57
Lucro Líquido Anual	-17.422.567,0	-12.399.913,1	-7.223.718,83	-2.201.064,93
Preço de Equilíbrio (US\$/kg)	8,73	7,41	6,06	4,77

Fonte: autoria própria

**Figura 39** Distribuição dos Custos de Produção por Categoria na Etapa de Hidrogenólise  
Cenário Base



Fonte: autoria própria

Percebe-se que os custos de produção são maiores do que a receita anual gerada pela venda de propileno no cenário base, de maneira que o lucro líquido é negativo ao utilizar o preço de mercado encontrado para esse produto.

Uma vez que nas condições base utilizadas o investimento se mostrou inviável economicamente, foi calculado o preço de equilíbrio de venda do propileno para que o valor presente líquido (VPL) seja zerado ao final do período considerado para o investimento, que corresponde a 3 anos relacionados a construção da planta somados a um horizonte de 20 anos de operação.

Para o cálculo do VPL foi construído um fluxo de caixa para o empreendimento. Durante a construção, o custo total de investimento fixo é dividido em três retiradas anuais e, ao longo da operação, tem-se o custo de produção como retirada e a receita obtida com a venda dos produtos gerados como entrada para cada ano. Para que o investimento seja de fato interessante, não deve somente recuperar o dinheiro investido e cobrir os custos de produção, mas este deve ser mais lucrativo quando comparado com outros tipos de investimento de retorno garantido. Sendo assim, no

cálculo do VPL, todas as parcelas do fluxo de caixa são trazidas para o presente utilizando como taxa de juros uma taxa mínima de atratividade (TMA), relacionada à lucratividade de um investimento com retorno fixo e garantido. Somando essas parcelas obtém-se o VPL, que deve ser positivo para que o investimento seja viável economicamente. Além disso, para que o investimento seja realmente vantajoso e lucrativo, o VPL deve ser zerado antes do final do horizonte de operação, preferencialmente após 5 anos de operação ou menos.

Para a escolha do valor da TMA, foi utilizado como base valor acumulado de 18% para o Índice Geral de Preços de Mercado (IGP-M) em 2021. Esse índice é calculado pela FGV com o intuito de registrar as variações de preços de matérias-primas agropecuárias e industriais, e de produtos intermediários e de bens de serviços finais. Dessa maneira, a avaliação da atratividade do investimento se dá em comparação com a inflação de preços nesse setor. Foi realizada essa escolha devido ao desempenho atípico do IBOVESPA no ano de 2021, com queda de 11,93%.

No cenário base, foi obtido um preço de equilíbrio de US\$ 8,73 por kg de propileno, bastante superior ao preço de mercado de US\$ 2,48 por kg. Portanto, torna-se difícil a inserção do propileno verde nesse mercado, mesmo que o consumidor esteja disposto a pagar a mais por um produto de origem renovável. Deve-se, então, buscar compreender os principais motivos que encarecem essa rota e vislumbrar possibilidades para aumentar a sua competitividade.

Ao analisar o processo como um todo, observa-se que o excesso de 120:1 molar de hidrogênio em relação ao glicerol, necessário para manter a conversão da reação, provoca um superdimensionamento dos trocadores de calor, compressores e equipamentos de separação. Além disso, a elevada diluição do meio dificulta a separação dos hidrocarbonetos gerados na reação. Esses fatores levam a um custo elevado de investimento em equipamentos e aumentam o gasto com a sua manutenção e com utilidades.

Outro fator que gera impacto relevante nos custos de produção é o tratamento dos efluentes aquosos derivados da separação da água gerada na reação de hidrogenólise. São no total 704 kg H<sub>2</sub>O / h a serem tratados, porém estima-se que o custo do tratamento pode ser mais barato do que o custo representativo considerado para disposição de efluentes, devido à baixa concentração de hidrocarbonetos nas correntes H<sub>2</sub>O<sub>A</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>B</sub>.

Observou-se também que a compra do glicerol puro utilizado como matéria-prima corresponde a 15% dos custos totais de produção, de maneira que a utilização de uma glicerina bruta de menor valor agregado poderia reduzir consideravelmente o preço final do propileno obtido como produto. No entanto, para que isso fosse possível, seriam necessários estudos para avaliar a viabilidade dessa rota com o uso da glicerina bruta.

Com o objetivo de comparar os custos do investimento na planta de hidrogenólise do glicerol com outras tecnologias tradicionais ou alternativas, adaptou-se os valores compilados na Tabela 3. Os valores de investimento fixo da literatura foram atualizados a partir do PCI para o ano de 2020 e a escala de produção de propileno foi ajustada de acordo com a regra dos seis décimos para a escala proposta para planta de hidrogenólise deste trabalho. Os custos de produção foram recalculados em relação a 1 tonelada de propileno produzido e foram atualizados para valores atuais utilizando-se o índice de inflação para o dólar no período em questão. O resultado dessa transformação está representado na Tabela 26 em comparação com o cenário base da simulação.

Observa-se que, apesar de o investimento fixo da planta de hidrogenólise do glicerol ser menor do que o das demais plantas, o custo de produção relacionado ao cenário base desse processo é bastante superior ao da produção de propileno por outras rotas. Além disso, pode-se verificar que os custos de produção do propileno pelas rotas tradicionais de craqueamento a vapor são menores do que as plantas que utilizam rotas alternativas.

**Tabela 26** Comparação dos Custos de Diferentes Processos de Produção de Propileno.

Matéria-prima	Processo	Tecnologia	Custo de Produção (US\$/ton)	Investimento Fixo (US\$)	Referência
Gás natural	MTO	UOP/Hydro	877,04	105.590.871	(JASPER; EL-HALWAGI, 2015)
Gás natural	MTP	Lurgi MTP Process	657,36	91.748.410	(JASPER; EL-HALWAGI, 2015)
Etileno	Metátese	Philips Trioolefin Process	1798,85	86.973.131	(MACHADO; WALTER; CUNHA, 2016)
Etano e propano	Craqueamento a vapor	Co-craqueamento	488,37	83.295.739	(YANG; YOU, 2017)
Etano e propano	Craqueamento a vapor (etano) + desidrogenação de propano	Tecnologia integrada	450,71	56.502.927	(YANG; YOU, 2017)
Nafta de petróleo	Craqueamento a vapor	Craqueamento da nafta	942,73	66.751.945	(YANG; YOU, 2017)
Glicerol	Hidrogenólise	-	7.014	24.716.690	-

Fonte: autoria própria.

Visto isso, foram avaliados outros dois cenários para a planta de hidrogenólise. O primeiro considera um mercado de glicerol totalmente saturado (Cenário 1), de maneira que o excedente de glicerol seria disponibilizado (no caso limite) sem nenhum custo pelos produtores de biodiesel. O segundo desconsidera os custos relacionados à disposição de efluentes (Cenário 2), com o objetivo de analisar o impacto de um tratamento mais barato e uma possível reutilização direta desse efluente, que é composto por aproximadamente 99% em massa de água. Não foi possível realizar um cenário com uma menor diluição do meio reacional por não haver fontes que relatem dados a respeito da conversão com outras concentrações de glicerol no meio reacional.

Para o Cenário 1, foi obtido um preço de equilíbrio de US\$ 7,41 por kg de propileno, para o Cenário 2 de US\$ 6,06 por kg e, considerando a influência de ambos os fatores de redução de custo (Cenário 3), um preço de US\$ 4,74 por kg. Uma redução de aproximadamente 15, 30 e 45%, respectivamente. Esse resultado mostra que os fatores analisados podem melhorar consideravelmente a competitividade do propileno verde no mercado e reforçam a necessidade de novos estudos que busquem melhores condições reacionais, o uso do glicerol bruto como matéria-prima

e alternativas em termos de processos para tornar a hidrogenólise do glicerol a propileno mais vantajosa.

### 6.1.1. O Impacto do Preço do Hidrogênio no Preço de Equilíbrio

Além dos cenários alternativos já apresentados para a análise econômica do processo de hidrogenólise do glicerol a propileno, avaliou-se a necessidade de analisar o impacto da diminuição do preço do hidrogênio no preço de equilíbrio calculado para o propileno.

No cenário base, foi utilizado um preço médio para o hidrogênio produzido por diferentes fontes. No entanto, com o objetivo de viabilizar o processo de hidrogenólise, buscou-se a fonte mais barata para se obter hidrogênio. Segundo o *Global Hydrogen Review* (IEA, 2021), dependendo do custo regional do gás natural, o custo de produção do hidrogênio pode chegar a um mínimo de 0,5 US\$/kg, sendo produzido por essa matéria prima.

Dessa maneira, foi calculado o preço de equilíbrio do propileno considerando o preço mínimo do hidrogênio para o cenário base, para analisar sua sensibilidade em relação a esse parâmetro, e para o cenário 3, vislumbrando obter o menor preço de equilíbrio a partir das reduções de custo propostas na tentativa de viabilizar o processo. O resultado dessa análise se encontra na Tabela 27.

**Tabela 27** Resultado do Impacto da Redução do Preço do Hidrogênio no Preço de Equilíbrio

<b>Cenários</b>	<b>Preço Médio para o H2</b>	<b>Preço Mínimo para o H2</b>
Cenário Base	8,73	8,41
Cenário 3	4,77	4,42

Fonte: autoria própria

Observa-se que a redução do preço do hidrogênio impacta pouco o preço de equilíbrio do propileno quando comparado às outras hipóteses implementadas para redução de custos nos Cenários 1 e 2.

Apesar do elevado excesso molar de hidrogênio necessário para reação, esse resultado justifica-se pelo reciclo de praticamente todo o hidrogênio não reagido no processo e pela baixa massa molar do hidrogênio, pois mesmo que o seu preço seja maior do que o do glicerol, em base mássica, consome-se uma quantidade de hidrogênio menor do que a de glicerol na reação para cada mol de propileno formado.



## 6.2. Polimerização do Propileno

As propriedades das correntes do processo de polimerização do propileno estão apresentadas na Tabela 28.

**Tabela 28** Caracterização das Correntes do Processo de Polimerização do Propileno

Correntes	C3H8	CAT	F1	F2	F3	F4	F5
Temperatura (°C)	50,0	10,0	20,3	70,0	70,0	85,0	304,3
Pressão (bar)	25,0	40,0	35,0	35,0	35,0	35,0	25,0
Fração de Vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	1,00
Entalpia Mássica (cal/g)	40,31	-826,55	-159,45	-285,72	-298,07	-269,72	94,04
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,461	0,339	0,578	0,623	0,631	0,188	0,023
Massa Média Molar (g/mol)	42,07	117,15	41,99	41,84	41,83	41,83	41,54
Vazão Total Mássica (kg/h)	490,25	0,22	35,26	593,38	912,90	912,90	422,45
Fração Mássica							
TEA	0,00000	0,93610	0,00578	0,00034	0,00022	0,00022	0,00000
TICL4	0,00000	0,06390	0,00039	0,00002	0,00002	0,00002	0,00000
PP	0,00000	0,00000	0,20016	0,50362	0,52757	0,52757	0,00000
H2	0,00000	0,00000	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,00006
N2	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
H2O	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
PROPY	0,99617	0,00000	0,69080	0,39255	0,36871	0,36871	0,78082
PROPANE	0,00343	0,00000	0,09124	0,09177	0,09178	0,09178	0,19437
ETHANE	0,00026	0,00000	0,00750	0,00755	0,00755	0,00755	0,01601
METHANE	0,00014	0,00000	0,00410	0,00412	0,00412	0,00412	0,00874
TICL4 CPSFRAC		0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
TICL4 CDSFRAC		0,00000	0,00001	0,00075	0,00124	0,00124	0,00124
TICL4 CVSFRAC		1,00000	0,00162	0,00014	0,00015	0,00015	0,00015
PP DPN			575	3.373	3.495	3.495	3.495
PP DPW			1.148	6.705	6.939	6.939	6.939
PP PDI			2,00	1,99	1,99	1,99	1,99
PP MWN			24.177	141.929	147.077	147.077	147.077
PP MWW			48.312	282.133	292.016	292.016	292.016

Fonte: autoria própria

**Tabela 29** Caracterização das Correntes do Processo de Polimerização do Propileno (continuação)

Correntes	F6	F7	F8	F9	F10	FEED1	FEED2
Temperatura (°C)	50,0	53,7	53,7	53,7	70,0	20,0	70,0
Pressão (bar)	25,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Fração de Vapor	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Entalpia Mássica (cal/g)	-109,76	-27,36	-27,36	-27,36	-13,42	-50,48	-13,42
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,374	0,451	0,451	0,451	0,400	0,518	0,400
Massa Média Molar (g/mol)	41,54	41,83	41,83	41,83	41,83	41,83	41,83
Vazão Total Mássica (kg/h)	422,43	912,68	35,04	877,64	877,64	35,04	558,12
Fração Mássica							
TEA	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
TICL4	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
PP	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
H2	0,00006	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003
N2	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
H2O	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
PROPY	0,78082	0,89650	0,89650	0,89650	0,89650	0,89650	0,89650
PROPANE	0,19437	0,09181	0,09181	0,09181	0,09181	0,09181	0,09181
ETHANE	0,01601	0,00755	0,00755	0,00755	0,00755	0,00755	0,00755
METHANE	0,00874	0,00412	0,00412	0,00412	0,00412	0,00412	0,00412
TICL4 CPSFRAC	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
TICL4 CDSFRAC	0,00124	0,00124	0,00124	0,00124	0,00124	0,00124	0,00124
TICL4 CVSFRAC	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015
PP DPN	3.495	3.495	3.495	3.495	3.495	3.495	3.495
PP DPW	6.939	6.939	6.939	6.939	6.939	6.939	6.939
PP PDI	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99
PP MWN	147.088	147.075	147.075	147.075	147.075	147.075	147.075
PP MWW	292.016	292.011	292.011	292.011	292.011	292.011	292.011
Correntes	FEED3	GAS1	GAS2	GAS3	H2A	H2B	H2C
Temperatura (°C)	70,0	85,0	105,0	100,0	10,0	10,0	10,0
Pressão (bar)	35,0	0,5	1,2	1,0	35,0	35,0	35,0
Fração de Vapor	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Entalpia Mássica (cal/g)	-13,42	-4,43	-2988,37	-444,36	-45,50	-45,50	-45,50
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,400	0,001	0,001	0,001	0,003	0,003	0,003
Massa Média Molar (g/mol)	41,83	42,24	18,65	25,95	2,02	2,02	2,02
Vazão Total Mássica (kg/h)	319,52	2,59	13,93	17,54	0,00	0,00	0,00
Fração Mássica							
TEA	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
TICL4	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
PP	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
H2	0,00003	0,00000	0,00000	0,00000	1,00000	1,00000	1,00000
N2	0,00000	0,00000	0,00000	0,85246	0,00000	0,00000	0,00000
H2O	0,00000	0,00000	0,94119	0,14502	0,00000	0,00000	0,00000
PROPY	0,89650	0,79215	0,04678	0,00201	0,00000	0,00000	0,00000
PROPANE	0,09181	0,19831	0,01181	0,00051	0,00000	0,00000	0,00000
ETHANE	0,00755	0,00835	0,00022	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
METHANE	0,00412	0,00119	0,00001	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
TICL4 CPSFRAC	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000			
TICL4 CDSFRAC	0,00124	0,00124	0,00124	0,00124			
TICL4 CVSFRAC	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015			
PP DPN	3.495	3.495	3.495	3.495			
PP DPW	6.939	6.939	6.939	6.939			
PP PDI	1,99	1,99	1,99	1,99			
PP MWN	147.075	147.077	147.077	147.077			
PP MWW	292.011	292.016	292.016	292.016			

Fonte: autoria própria

**Tabela 30** Caracterização das Correntes do Processo de Polimerização do Propileno (Continuação)

Correntes	H2FEED	MIXFEE D	N2	POL1	POL2	POL3	POL4
Temperatura (°C)	10,0	50,9	100,0	85,0	85,0	105,0	100,0
Pressão (bar)	35,0	25,0	1,1	2,0	0,5	1,2	1,0
Fração de Vapor	1,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Entalpia Mássica (cal/g)	-45,50	-29,15	18,61	-461,55	-463,68	-470,69	-457,98
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,003	0,452	0,001	0,805	0,807	0,795	0,799
Massa Média Molar (g/mol)	2,02	41,83	28,01	42,09	42,09	41,76	42,05
Vazão Total Mássica (kg/h)	0,00	912,68	15,00	485,29	482,70	484,77	482,23
Fração Mássica							
TEA	0,00000	0,00000	0,00000	0,00042	0,00042	0,00042	0,00042
TICL4	0,00000	0,00000	0,00000	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003
PP	0,00000	0,00000	0,00000	0,99243	0,99775	0,99350	0,99873
H2	1,00000	0,00003	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
N2	0,00000	0,00000	1,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00010
H2O	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00595	0,00071
PROPY	0,00000	0,89650	0,00000	0,00564	0,00143	0,00008	0,00000
PROPANE	0,00000	0,09181	0,00000	0,00142	0,00036	0,00002	0,00000
ETHANE	0,00000	0,00755	0,00000	0,00005	0,00001	0,00000	0,00000
METHANE	0,00000	0,00412	0,00000	0,00001	0,00000	0,00000	0,00000
TICL4 CPSFRAC		0,00000		0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
TICL4 CDSFRAC		0,00124		0,00124	0,00124	0,00124	0,00124
TICL4 CVSFRAC		0,00015		0,00015	0,00015	0,00015	0,00015
PP DPN		3.495		3.495	3.495	3.495	3.495
PP DPW		6.939		6.939	6.939	6.939	6.939
PP PDI		1,99		1,99	1,99	1,99	1,99
PP MWN		147.075		147.077	147.077	147.077	147.077
PP MWW		292.011		292.016	292.016	292.016	292.016
Correntes	PURGA	RC1	RC2	S1	VAPOR		
Temperatura (°C)	83,6	85,0	83,6	83,6	120,0		
Pressão (bar)	0,5	2,0	0,5	0,5	2,0		
Fração de Vapor	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00		
Entalpia Mássica (cal/g)	-17,46	-17,54	-17,46	-17,46	-3697,22		
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,001	0,003	0,001	0,001	0,866		
Massa Média Molar (g/mol)	41,54	41,54	41,54	41,54	18,02		
Vazão Total Mássica (kg/h)	7,74	427,61	422,45	430,19	16,00		
Fração Mássica							
TEA	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000		
TICL4	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000		
PP	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000		
H2	0,00006	0,00006	0,00006	0,00006	0,00000		
N2	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000		
H2O	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	1,00000		
PROPY	0,78082	0,78075	0,78082	0,78082	0,00000		
PROPANE	0,19437	0,19434	0,19437	0,19437	0,00000		
ETHANE	0,01601	0,01605	0,01601	0,01601	0,00000		
METHANE	0,00874	0,00879	0,00874	0,00874	0,00000		
TICL4 CPSFRAC	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000			
TICL4 CDSFRAC	0,00124	0,00124	0,00124	0,00124			
TICL4 CVSFRAC	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015			
PP DPN	3.495	3.495	3.495	3.495			
PP DPW	6.939	6.939	6.939	6.939			
PP PDI	1,99	1,99	1,99	1,99			
PP MWN	147.077	147.077	147.077	147.077			
PP MWW	292.016	292.016	292.016	292.016			

Fonte: autoria própria

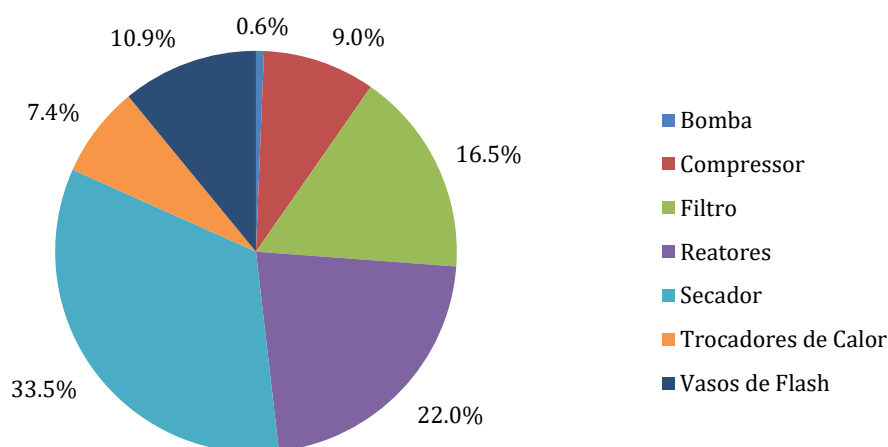
Os preços dos equipamentos utilizados no processo de polimerização do propileno e o investimento fixo são descritos na Tabela 31. A Figura 40 apresenta a distribuição destes custos. Observa-se que os custos estão bem distribuídos entre os equipamentos, com destaque para os reatores, filtro e secador, que juntos representam 72% do total.

**Tabela 31** Custo dos equipamentos e do Investimento Fixo da etapa de polimerização

Nome	Tipo de Equipamento	Valor (US\$)
AQ	Trocadores de Calor	12.164,00
FP	Trocadores de Calor	17.825,00
RESF1	Trocadores de Calor	10.592,00
RESF2	Trocadores de Calor	11.929,00
BOMBA	Bomba	4.567,49
COMP	Compressor	64.468,23
FLASH	Vasos de Flash	22.466,42
R1	Reatores	13.724,23
R2	Reatores	71.520,03
R3	Reatores	71.520,03
FILTRO	Filtro	117.536,63
DRYER	Secador	238.924,27
STEAMER	Vasos de Flash	55.523,13
Custo Total dos Equipamentos		712.760,46
Investimento Fixo		3.592.312,71
Capital de Giro		673.558,63
Investimento Total		4.265.871,34

Fonte: autoria própria

**Figura 40** Distribuição de Custos por Tipo de Equipamento na Etapa de Polimerização



Fonte: autoria própria

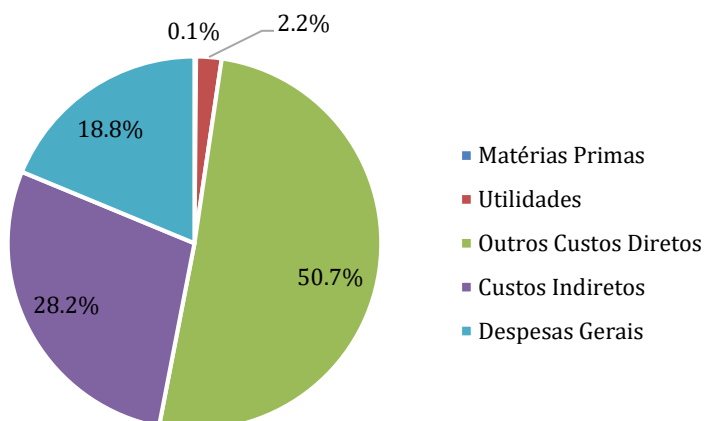
O custo de produção é mostrado na Tabela 32 e a distribuição destes custos é apresentada na Figura 41. Observa-se que os custos com matéria-prima, utilidades e insumos pouco influenciam no custo total de produção. Os principais custos estão relacionados às despesas gerais, aos custos indiretos e a outros custos diretos.

**Tabela 32** Custos de Produção da Planta de Polimerização do Propileno

<b>Custos de Produção</b>	<b>Valor (US\$)</b>
<b>Custos Diretos</b>	
Matéria-Prima	
Catalisador	2.010,39
Hidrogênio	80,88
Mão de Obra	231.472,31
Supervisão Técnica	41.665,02
Utilidades	
Vapor	2.408,72
Água de Resfriamento	605,19
Eletricidade	30.226,07
Disposição de Efluentes	165.619,67
Manutenção e Reparos	215.538,76
Suprimentos Operacionais	32.330,81
Encargos de Laboratório	34.720,85
Patentes e Royalties	44.882,22
<b>Subtotal</b>	<b>799.469,63</b>
<b>Custos Indiretos</b>	
Empacotamento e Estocagem	293.205,65
Impostos Locais	114.954,01
Seguro	17.961,56
<b>Subtotal</b>	<b>426.121,22</b>
<b>Despesas-Gerais</b>	
Custos Administrativos	43.980,85
Distribuição e Venda dos Produtos	164.568,15
Pesquisa e Desenvolvimento	74.803,70
<b>Subtotal</b>	<b>283.325,70</b>
Custo Total de Produção	1.496.074,09
Receita	4.618.287,73
Lucro Líquido Anual	3.122.214,64
Valor Presente Líquido	6.929.343,70

Fonte: autoria própria

**Figura 41** Distribuição dos Custos de Produção por Categoria na Etapa de Polimerização



Fonte: autoria própria

Cabe observar que o preço de mercado encontrado para o propileno foi maior do que o encontrado para o polipropileno, portanto comprar o propileno para fazer a polimerização seria inviável economicamente. Dessa maneira, não foi considerado nenhum custo para a obtenção do propileno usado como matéria-prima, assumindo que ele seria obtido a partir da hidrogenólise do glicerol. Assim, a viabilidade econômica da planta de polimerização representa a capacidade do processo em agregar valor ao propileno gerado a partir do glicerol, transformando-o em um produto mais complexo e com maior demanda no mercado.

O processo de produção do polipropileno se mostrou lucrativo e viável economicamente com a obtenção de um VPL de aproximadamente 6,9 milhões US\$ ao final do horizonte de 20 anos de operação da planta. Vale ressaltar que o processo já apresenta VPL positivo a partir do terceiro ano de operação da planta, demonstrando-se bastante vantajoso.

Com esse resultado, torna-se interessante analisar a combinação de ambos os processos vislumbrando a possibilidade de que a polimerização do propileno contribua para a viabilidade econômica da hidrogenólise do glicerol, que se mostrou pouco vantajosa de acordo com a análise realizada na Seção 6.1.

Deve-se destacar também que o processo de polimerização simulado teve como foco a produção de um polipropileno homopolímero atático, sendo essa uma forma simples do polímero com uma ampla gama de aplicações. No entanto, há possibilidade da utilização do propileno para formação de outras variedades de polímero com aplicações específicas de maior valor agregado, de forma que, dependendo da demanda de mercado por essas variedades, a polimerização pode ser ainda mais lucrativa.

### **6.3. Combinação dos Processos**

Pelos motivos explicitados na Seção 6.2, foi realizada mais uma análise econômica a partir da combinação de ambos os processos. Para tal, foram somados os custos de produção e os investimentos fixos de ambas as plantas no fluxo de caixa e foi calculado o preço de equilíbrio de venda do polipropileno para que o VPL seja zerado ao final do período considerado para o retorno do investimento, mantido em 3

anos relacionados a construção da planta somados a um horizonte de 20 anos de operação.

Ao realizar a análise econômica, foi obtido um prejuízo anual de aproximadamente US\$ 27 milhões durante a fase de operação, de maneira que o investimento é economicamente inviável. Vale ressaltar que apesar do prejuízo anual obtido com a combinação das plantas ser maior do que o prejuízo da planta de hidrogenólise em separado (aproximadamente US\$ 17 milhões), o polipropileno tem demanda de mercado bastante superior ao propileno dentro do cenário brasileiro e de acordo com a localização selecionada para a planta, o que justifica a sua produção.

O preço de equilíbrio calculado foi de US\$ 9,68 por kg de polipropileno. Pode-se analisar esse resultado da seguinte maneira: sendo o preço de mercado do polipropileno US\$ 1,215 por kg e, supondo que esse é o valor que a planta de polimerização agrega ao processo como um todo, associa-se o valor restante de US\$ 8,645 por kg de produto do preço de equilíbrio ao valor necessário para cobrir os custos relacionados à etapa de hidrogenólise do glicerol. Ao comparar esse valor de custos com o preço de equilíbrio calculado na Seção 6.1 para que a planta individual de produção de propileno tivesse seu VPL zerado, ou seja, fosse minimamente viável, pode-se concluir que há um ganho na redução de custos de US\$ 0,265 por kg de produto vendido com a combinação das plantas. Conclui-se que a integração das plantas agrega valor à planta de hidrogenólise, porém não o suficiente para tornar o investimento como um todo viável.

Com o intuito de analisar o impacto das suposições feitas nos Cenários 1, 2 e 3 na redução de custos e no preço final do polipropileno verde produzido pela integração das plantas, também foi calculado o preço de equilíbrio para cada um deles. Para o Cenário 1, foi obtido um preço de equilíbrio de US\$ 8,32 por kg de polipropileno, para o Cenário 2 de US\$ 6,91 por kg e, considerando a influência de ambos os fatores de redução de custo no Cenário 3, um preço de US\$ 5,55 por kg. Como consequência, o preço de venda do polipropileno cai 14, 29 e 43%, e a redução de custos aumenta em 15, 38 e 53%, respectivamente, em comparação com o cenário base.

Conclui-se que, mesmo com as suposições apresentadas, o preço de venda do polipropileno verde para que o investimento seja minimamente viável ainda seria bastante elevado quando comparado ao preço de mercado, por conta do prejuízo relacionado à planta de hidrogenólise do glicerol. Portanto, reafirma-se a necessidade

de novas pesquisas para melhoria dos catalisadores e das condições reacionais da hidrogenólise do glicerol a propileno, para o uso da glicerina bruta como matéria-prima, e de se buscar novas soluções em termos de processos e integração entre as duas plantas, que possam minimizar os custos para viabilizar a competitividade do polipropileno verde no mercado.



## 7. Conclusão

Neste trabalho foram realizadas as simulações do processo de hidrogenólise do glicerol a propileno e do processo Spheripol de polimerização do propileno para formação de polipropileno homopolímero atático. As simulações foram realizadas no simulador comercial Aspen Plus® v8.8. O dimensionamento da planta de hidrogenólise se baseou na oferta média de matéria-prima (glicerol) gerada por uma usina de biodiesel no estado de São Paulo, e a planta de polimerização foi dimensionada para utilizar todo o propileno gerado no processo anterior. Após obtidos os balanços de massa e energia a partir das simulações, foram calculados os custos de produção e o investimento fixo no Capítulo 5 e, enfim, realizada a análise de viabilidade econômica de acordo com a metodologia apresentada no Capítulo 6.

Para a planta de hidrogenólise do glicerol foi estimado um investimento fixo de US\$ 24,72 milhões e um custo de produção anual de US\$ 26,89 milhões. Considerando a venda do propileno a um preço de mercado de US\$ 2,48 por kg, a planta teria um prejuízo anual de US\$ 17,42 milhões. As principais causas dos elevados custos da planta foram a necessidade de um elevado excesso de hidrogênio na reação, que superdimensiona equipamentos e dificulta a separação do produto posteriormente, a compra do glicerol usado como matéria-prima e o grande volume de água formada na reação, que gera custos de separação e tratamento de efluentes.

Foram analisados outros cenários em que foram desconsiderados os custos da compra do glicerol e da disposição dos efluentes. Com isso o custo de produção foi reduzido de maneira significativa, porém não foi o suficiente para viabilizar economicamente a planta e, quando comparado com outras rotas de produção de propileno, o custo de produção ainda se mostrou bastante superior.

Para a planta de polimerização foi estimado um investimento fixo de US\$ 3,59 milhões e um custo de produção anual de US\$ 1,49 milhões. Considerando a venda do polipropileno a um preço de mercado de US\$ 1,215 por kg, a planta teria um lucro anual de US\$ 3,12 milhões. Foi calculado o VPL a partir do fluxo de caixa do empreendimento e o investimento se mostrou viável, apresentando retorno do valor investido já no terceiro ano de operação.

A lucratividade da planta de polimerização motivou a análise da viabilidade econômica dos processos quando combinados e de qual seria o preço final de venda

do polipropileno para que o investimento fosse viável. A combinação das plantas obteve prejuízo e foi calculado um preço de equilíbrio de US\$ 9,68 por kg de polipropileno. Aplicando as reduções de custo para a planta de hidrogenólise citadas anteriormente, o preço de equilíbrio pode chegar a US\$ 5,55 por kg de polipropileno, porém ainda é um preço pouco competitivo quando comprado com o preço de US\$ 1,215 por kg encontrado no mercado. Além disso, conforme discutido, a produção de polipropileno homopolímero atático só se justificaria na ausência de mercado para o propileno, uma vez que o primeiro é menos valorizado que o segundo.

Conclui-se, portanto, que o processo simulado de transformação do glicerol a propileno e posteriormente a polipropileno não é economicamente viável quando comparado a outros métodos de produção de polipropileno. Ainda assim, é possível que com novos estudos encontre-se melhores condições reacionais que resultem em mudanças de processo que venham a reduzir custos e tornem essa rota mais atrativa economicamente, mesmo que o polímero ainda seja vendido a um preço acima do de mercado.

Vale ressaltar que ainda não há processos bem estabelecidos de rotas alternativas para produção de propileno utilizando matérias-primas de fonte renovável e, portanto, deve aumentar o número pesquisas com esse foco nos próximos anos, uma vez que polímeros verdes serão cada vez mais requisitados pelos consumidores e pelas empresas.

Ficam como sugestões para próximos trabalhos:

- realizar estudos experimentais para avaliar diferentes condições reacionais e catalisadores que obtenham bons resultados de conversão e seletividade para a reação de hidrogenólise do glicerol a propileno, sem a necessidade de um excesso muito elevado de hidrogênio, de maneira a facilitar a separação do produto e reduzir custos a jusante;
- avaliar os impactos do uso do glicerol bruto na reação e propor soluções para possíveis problemas causados pelas impurezas durante a reação;
- estudar como essa planta de hidrogenólise pode ser inserida no contexto de uma biorrefinaria e como pode ser feita a integração dela com os processos de produção de biodiesel - a montante - e de polimerização - a jusante -, de maneira a minimizar custos, otimizar etapas e facilitar o acesso à matéria-prima e ao mercado consumidor final.

## 8. Referências

ABADIE, E. **Apostila de Processos de Refino I: Craqueamento Catalítico**. Curitiba: Petrobrás/RH/UC/DTA, 2002.

ABIPLAST. Perfil 2019. **Abiplast**, p. 45, 2019.

AIMARETTI, N. et al. Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel. **Invenio: Revista de investigación académica**, v. 1, n. 20, p. 137–144, 2008.

**Air Gas Eletronica Materials Enterprise Co**. Disponível em: <[https://portuguese.alibaba.com/product-detail/99-5-r1270-c3h6-gas-propene-1600180134243.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.65497401z0MmHF%0A](https://portuguese.alibaba.com/product-detail/99-5-r1270-c3h6-gas-propene-1600180134243.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.65497401z0MmHF%0A)>. Acesso em: 21 out. 2021.

ANEEL. **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Disponível em: <<https://www.aneel.gov.br/>>. Acesso em: 1 maio. 2020.

ANP. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 12 fev. 2020.

ANP. **Preços de Produtores e Importadores**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/precos-e-defesa-da-concorrenca/precos/precos-de-produtores-e-importadores-de-derivados-de-petroleo>>. Acesso em: 21 out. 2021.

ARUTYUNOV, V. S. et al. New concept for small-scale GTL. **Chemical Engineering Journal**, v. 282, n. March, p. 206–212, 2015.

ASUA, J. M. **Polymer Reaction Engineering**. [s.l.] Blackwell Publishing Ltd, 2007.

BAKER, R. W. **Membrane technologies and applications**. 2. ed. California: John Wiley & Sons, 2011. 485 p.

**Beijing Starget Chemicals Co**. Disponível em: <[https://portuguese.alibaba.com/product-detail/propene-gas-60456418383.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.65497401z0MmHF%0A](https://portuguese.alibaba.com/product-detail/propene-gas-60456418383.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.65497401z0MmHF%0A)>. Acesso em: 21 out. 2021.

BERKLEY EARTH. **Global Land Temperatures Have Increased by 1.5 °C Over the Past 250 Years**. Disponível em: <<http://berkeleyearth.org/summary-of-findings/>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

CANALE, V. et al. Deoxydehydration of glycerol to allyl alcohol catalyzed by rhenium derivatives. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 10, p. 3697–3704, 2014.

CERÓN, J. E. M. **HIDROGENÓLISE DE GLICERINA A PROPENO: ESTUDO DO CAMINHO REACIONAL**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

CHATZIFRAGKOU, A.; PAPANIKOLAOU, S. Effect of impurities in biodiesel-derived waste glycerol on the performance and feasibility of biotechnological processes.

**Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 95, n. 1, p. 13–27, 2012.

**Chengdu Hongjin Chemcial Co.** Disponível em:

<[https://portuguese.alibaba.com/product-detail/high-purity-r1270-propylene-c3h6-price-manufactures-cylinder-propylene-gas-price-1600215505408.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.76d15250k4S6Gt&s=p%0A](https://portuguese.alibaba.com/product-detail/high-purity-r1270-propylene-c3h6-price-manufactures-cylinder-propylene-gas-price-1600215505408.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.76d15250k4S6Gt&s=p%0A)>. Acesso em: 21 out. 2021.

**Chengdu Taiyu Industrial Gases Co.** Disponível em:

<[https://portuguese.alibaba.com/product-detail/industrial-low-price-c3h6-gas-supplier-liquid-propylene-1600180277632.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.481b13fe20LApL%0A](https://portuguese.alibaba.com/product-detail/industrial-low-price-c3h6-gas-supplier-liquid-propylene-1600180277632.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.481b13fe20LApL%0A)>. Acesso em: 21 out. 2021.

CIRIMINNA, R. et al. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1432–1439, 2014.

COMEXSTAT. **Estatísticas do Comércio Exterior**. Disponível em:

<<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acesso em: 21 out. 2021.

CORNEJO, A. et al. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. March, p. 1400–1413, 2017.

COWIE, J. M. G. **Journal of Catalysis**. [s.l.] Intertext Books, 1973.

DE LUCCA, E. A. et al. Modeling and simulation of liquid phase propylene polymerizations in industrial loop reactors. **Macromolecular Symposia**, v. 271, n. 1, p. 8–14, 2008.

DE MELLO, M. et al. Biodiesel production by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes: Discussion of some environmental aspects. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p. 347–357, 2017.

DETHLEFSEN, J. R. et al. Molybdenum-catalyzed conversion of diols and biomass-derived polyols to alkenes using isopropyl alcohol as reductant and solvent. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3638–3647, 2015.

EBEWELE, R. O. E. **Polymer Science and Technology**. New York: CRC Press, 2000.

ESAN, D. A.; TRENARY, M. Surface chemistry of propanal, 2-propenol, and 1-propanol on Ru(001). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 17, p. 10870–10877, 2017.

ESSENTIAL CHEMISTRY INDUSTRY. **Polypropylene**.

EUROPE, P. **Plastics - the Facts 2019**. 2019.

FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S. **Fundamentals of Petroleum Refining**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2010.

FARSHI, A. Propylene Production Methods and FCC Process Rules in Propylene Demands. **Research Institute of Petroleum Industry**, n. May, 2008.

FERRARA, G. B. et al. **Steaming of a Polyolefin** Estados Unidos, 2012. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US8344099B2/en>>

FERREIRA, M. **Projeto preliminar de uma unidade de produção de polipropileno**. 2015. 106 p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Química - Instituto Politécnico de Tomar, 2015.

FERRERO, A.; CHIOVETTA, A. Preliminary design of a loop reactor for bulk propylene polymerization. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 1990.

FONTOURA, T. B. **Modelagem de um Reator Tubular Bifásico do Tipo Loop para Polimerização do Propeno**. 2016. 104 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

GARSDIE, M. **Global polypropylene production by major producer 2016**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/858644/global-polypropylene-production-capacity-by-leading-producer/#statisticContainer>>. Acesso em: 15 jul. 2020.

GLASSDOOR. **Salários de Operador Industrial**. Disponível em: <[https://www.glassdoor.com.br/Salários/operador-industrial-salário-SRCH\\_KO0,19.htm](https://www.glassdoor.com.br/Salários/operador-industrial-salário-SRCH_KO0,19.htm)>. Acesso em: 4 nov. 2021.

GONÇALVES, V. L. C. **Nova rota para obtenção de propeno a partir da glicerina via catalisadores bifuncionais**. 2012. Tese de Doutorado em Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

HANNULA, I. et al. RENEWABLE PACKAGING MATERIALS AND CHEMICALS FROM BIOMASS: TECHNO-ECONOMICS OF THE METHANOL-TO-OLEFINS ROUTE. **21st European Biomass Conference and Exhibition**, v. 2, n. June, p. 147–150, 2013.

HINOJOSA, A. I.; ODLOAK, D. Study of the implementation of a robust MPC in a propylene/propane splitter using rigorous dynamic simulation. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 92, n. 7, p. 1213–1224, 2014.

HU, S. et al. Characterization of crude glycerol from biodiesel plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 23, p. 5915–5921, 2012.

HYANEK, I. et al. Dynamics and Stability of Polymerization Process Flow Sheets. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 11, p. 3872–3877, 1995.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **The Future of Hydrogen**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>>. Acesso em: 25 out. 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Global Hydrogen Review 2021**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abda-e9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>>.

- INTRATEC. **Propylene via Metathesis**. Disponível em: <<https://issuu.com/intratec/docs/tec001a>>. Acesso em: 15 jul. 2020.
- INTRATEC. **Polypropylene prices: Current Prices, Historical Series and Forecasts in Several Countries**. Disponível em: <<https://www.intratec.us/chemical-markets/polypropylene-price>>. Acesso em: 15 jul. 2020.
- JASPER, S.; EL-HALWAGI, M. M. A techno-economic comparison between two methanol-to-propylene processes. **Processes**, v. 3, n. 3, p. 684–698, 2015.
- KALDIS, S. P.; KAPANTAIKAKIS, G. C.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Simulation of multicomponent gas separation in a hollow fiber membrane by orthogonal collocation - Hydrogen recovery from refinery gases. **Journal of Membrane Science**, v. 173, n. 1, p. 61–71, 2000.
- KASEMPREMCHIT, N.; PRASERTHDAM, P.; ASSABUMRUNGRAT, S. Comparison of physically mixed and separated MgO and WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for propylene production via 1-butene metathesis. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 10, p. 2842–2848, 2016.
- KASHIWA, N. The discovery and progress of MgCl<sub>2</sub>-supported TiCl<sub>4</sub> catalysts. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 1–8, 2004.
- KELLER, G. E.; ANDERSON, R. A.; YON, C. M. Adsorption. In: ROUSSEAU, R. W. **Handbook of Separation Process Technology**. Georgea Institute of Tecnology: John Wiley & Sons, 1988. v. 23p. 644–691.
- KIM, S. H. et al. Dynamic simulation of liquid polymerization reactors in Sheripol process for polypropylene. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, p. 298–306, 2016.
- KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories**. 1. ed. John Wiley & Sons, 2009. 692 p.
- Kouga Corporation**. Disponível em: <[https://portuguese.alibaba.com/product-detail/widely-used-desulfurization-catalyst-iron-base-alloy-irregular-powder-molybdenum-1700007567021.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.6a8c31f1eZScZq%0A](https://portuguese.alibaba.com/product-detail/widely-used-desulfurization-catalyst-iron-base-alloy-irregular-powder-molybdenum-1700007567021.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.6a8c31f1eZScZq%0A)>. Acesso em: 21 out. 2021.
- KUAH, W. C.; EFFENDY, S.; FAROOQ, S. Industrial Scale Propylene/Propane Separation Using Pressure Vacuum Swing Adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 18, p. 6451–6463, 2018.
- KWIECIEN, J.; HÁJEK, M.; SKOPAL, F. The effect of the acidity of rapeseed oil on its transesterification. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 5555–5559, 2009.
- LAVRENOV, A. V. et al. Propylene production technology: Today and tomorrow. **Catalysis in Industry**, v. 7, n. 3, p. 175–187, 2015.
- LEE, J. C. et al. Polypropylene production simulation with cape-open interfacing of

pro/ii and gPROMS. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 10, n. June, p. 48–61, 2015.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138–145, 2012.

LUCCA, E. A. DE. Modelagem e simulação de reatores industriais em fase líquida do tipo loop para polimerização de propileno. 2007.

LUO, Z. et al. Mathematical Modeling of the Molecular Weight Distribution of Polypropylene Produced in a Loop Reactor. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, p. 1643–1649, 2007.

MACHADO, G. D. et al. Computer Simulation of Biodiesel Production By Hydro-esterification. p. 11119–11126, 2015.

MACHADO, P. G.; WALTER, A.; CUNHA, M. Bio-based propylene production in a sugarcane biorefinery: A techno-economic evaluation for Brazilian conditions. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 10, p. 623–633, 2016.

MADDAH, H. A. A Comparative Study between Propane Dehydrogenation (PDH) Technologies and Plants in Saudi Arabia. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)**, v. 45, n. 1, p. 49–63, 2018.

MARQUES, M. DE F. V. et al. Catalisadores metalocênicos: aspectos gerais e heterogeneização. **Polímeros**, v. 8, n. 3, p. 26–40, 1998.

MARTINS, S. S. DA S. et al. Produção De Petróleo E Impactos Ambientais: Algumas Considerações. **Holos**, v. 6, p. 54, 2015.

MATAR, S.; HATCH, L. . **Chemistry of Petrochemical Processes**. 2. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2000.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Modeling of particle fragmentation in heterogeneous olefin polymerization reactions. **Polymer Reaction Engineering**, v. 11, n. 2, p. 133–154, 2003.

**MJ International Trading Co.** Disponível em: <[https://portuguese.alibaba.com/p-detail/Trietila-alumínio-TEAL-importante-aditivo-de-polimerização-de-olefinas-e-o-promotor-de-catalisador-Ziegler-natta-900013537043.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.615a742aDoBZ77](https://portuguese.alibaba.com/p-detail/Trietila-alumínio-TEAL-importante-aditivo-de-polimerização-de-olefinas-e-o-promotor-de-catalisador-Ziegler-natta-900013537043.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.615a742aDoBZ77)>. Acesso em: 21 out. 2021.

MOL, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, n. 1, p. 39–45, 2004.

MOORE, E. P. J. **Polypropylene Handbook-Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications**. New York: Hanser Publishers, 1996.

MOTA, C. J. A. et al. Green propene through the selective hydrogenolysis of glycerol over supported iron-molybdenum catalyst: The original history. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 158–164, 2016.

MOTA, C. J. A. et al. Gliceroquímica. In: **Gliceroquímica Aproveitamento da Glicerina, Coproduto da Produção de Biodiesel**. [s.l: s.n.], 2017. p. 192–210.

MULCAHY, M.; PIERCE, M. E. Critical Thinking, Collaboration, and Communication: The Three “Cs” of Quality Preoperative Screening. **Journal of Perianesthesia Nursing**, v. 26, n. 6, p. 388–394, 2011.

NASCIMENTO, F. P. et al. Biodiesel production from supercritical ethanolysis of soybean oil. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 829–834, 2013.

NATTA, G.; CORRADINI, P.; ALLEGRA, G. The different crystalline modifications of  $TiCl_3$ , a catalyst component for the polymerization of  $\alpha$ -olefins. I:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $TiCl_3$ . II:  $\delta$ - $TiCl_3$ . **Journal of Polymer Science**, v. 51, n. 156, p. 399–410, 1961.

NAWAZ, Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 31, n. 5, p. 413–436, 2015.

**Ningbo DSW Industry Co.Ltd**. Disponível em:

<[https://portuguese.alibaba.com/product-detail/yongan-oxygen-cylinder-indonesia-myanmar-viet-nam-1m3-2m3-6m3-10l-40l-gas-cylinder-1600206822054.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.1ea74ccfL3Dbv2&s=p%0A](https://portuguese.alibaba.com/product-detail/yongan-oxygen-cylinder-indonesia-myanmar-viet-nam-1m3-2m3-6m3-10l-40l-gas-cylinder-1600206822054.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.1ea74ccfL3Dbv2&s=p%0A)>. Acesso em: 21 out. 2021.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. Staten Island, New York: John Wiley & Sons, 2004.

OLUJÍČ, Ž. et al. Conceptual design of an internally heat integrated propylene-propane splitter. **Energy**, v. 31, n. 15, p. 3083–3096, 2006.

PEREIRA, R. A. et al. Tendências tecnológicas e mercadológicas dos principais produtos petroquímicos básicos: Etendo e Propeno. **4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, n. 2002, p. 1–10, 2007.

**Qingdao Tida International Trade Co**. Disponível em:

<[https://portuguese.alibaba.com/product-detail/high-quality-titanium-tetrachloride-catalyst-ticl4-99-9-purity-china-industrial-grade-1600232792295.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.57d51cd6BwW6hN](https://portuguese.alibaba.com/product-detail/high-quality-titanium-tetrachloride-catalyst-ticl4-99-9-purity-china-industrial-grade-1600232792295.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.57d51cd6BwW6hN)>. Acesso em: 21 out. 2021.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, n. November 2013, p. 475–493, 2013.

**Quzhou Jinyuan Hongtai Refrigerant Co**. Disponível em:



<[https://portuguese.alibaba.com/product-detail/propylene-gas-r1270-60190144881.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.76d15250k4S6Gt%0A](https://portuguese.alibaba.com/product-detail/propylene-gas-r1270-60190144881.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.76d15250k4S6Gt%0A)>. Acesso em: 21 out. 2021.

RAMANATHAN, V.; FENG, Y. Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 1, p. 37–50, 2009.

REGINATO, A. S. Modelagem e Simulação dos Reatores de Polimerização em Fase Líquida do Processo Spheripol. p. 163, 2001.

REGINATO, A. S.; ZACCA, J. J.; SECCHI, A. R. Modeling and simulation of propylene polymerization in nonideal loop reactors. **AIChE Journal**, v. 49, n. 10, p. 2642–2654, 2003.

ROSA, S. Análise Dinâmica E De Estabilidade De Reatores Tubulares De Polimerização De Propeno Do Tipo Loop. 2013.

SARIN, R. et al. Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. **Fuel**, v. 86, n. 10–11, p. 1365–1371, 2007.

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R. **Product & Process Design Principles: Synthesis, analysis and evaluation**. 2. ed. [s.l.], John Wiley and Sons, 2003. 802 p.

SEMWAL, S. et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2151–2161, 2011.

SILVA, F. P. et al. Polipropileno Verde a Partir Do Glicerol : Estudo da Instalação de uma Planta no Brasil. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 95–106, 2019.

SOARES, J. B. P.; HAMIELEC, A. Copolymerization of olefins in series of continuous stirred tank reactors using heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. I. General dynamic mathematical model. **Polymer Reaction Engineering**, 1996.

SOUZA, I. R. **Desenvolvimento da Operação Unitária Contactora Gás-Líquido com Membrana no Simulador HYSYS 8.8**. 2018. 132 p. Dissertação de Mestrado em Processos Químicos e Bioquímicos - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

**SP GLOBAL Market Intelligence**. Disponível em:

<<https://www.spglobal.com/marketintelligence/en/news-insights/latest-news-headlines/experts-explain-why-green-hydrogen-costs-have-fallen-and-will-keep-falling-63037203>>. Acesso em: 25 out. 2021.

**Tianjin Credit International Co**. Disponível em: <[https://www.alibaba.com/product-detail/granular-zeolite-4a\\_60413265368.html?spm=a2700.7735675.30.235.iIEBsR&s=p%0A](https://www.alibaba.com/product-detail/granular-zeolite-4a_60413265368.html?spm=a2700.7735675.30.235.iIEBsR&s=p%0A)>. Acesso em: 21 out. 2021.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design. Principles, practice and economics of plant and process design**. Elsevier Inc., 2008. 1245 p.

TURTON, R. et al. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 4. ed. v. 40. Pretence Hall, 2009. 1007 p.

UVAROV, B.; TSEVETKOVA, V. Development of a mathematical model for controlling the yield of propylene polymerization in loop reactors. **Polim. Protsessy Appar.-Teknol**, p. 165–168, 1974.

WOLF, D. et al. Oxidative dehydrogenation of propane for propylene production - Comparison of catalytic processes. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 2, p. 713–719, 2001.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **Greenhouse Gas Research**. Disponível em: <<https://community.wmo.int/activity-areas/gaw/science/greenhouse-gases>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

XIAO, Y.; XIAO, G.; VARMA, A. A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: Experimental and simulation study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 39, p. 14291–14296, 2013.

**YanChang**. Disponível em: <[https://portuguese.alibaba.com/product-detail/yanchang-factory-direct-pp-virgin-granules-homopolymer-polypropylene-s2040-mfi-mfr-40-1600312152252.html?spm=a2700.galleryofferlist.topad\\_classic.d\\_title.691215bbpr2mJe%0A](https://portuguese.alibaba.com/product-detail/yanchang-factory-direct-pp-virgin-granules-homopolymer-polypropylene-s2040-mfi-mfr-40-1600312152252.html?spm=a2700.galleryofferlist.topad_classic.d_title.691215bbpr2mJe%0A)>. Acesso em: 21 out. 2021.

YANG, M.; YOU, F. Comparative Techno-Economic and Environmental Analysis of Ethylene and Propylene Manufacturing from Wet Shale Gas and Naphtha. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 14, p. 4038–4051, 2017.

YONG, K. . et al. Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. **Journal of Oil Palm Research**, v. 13, n. 2, p. 2001, 2001.

YOUNG, A. F. et al. Vapor-liquid equilibrium of binary systems with EoS/GE models at low pressure: Revisiting the Heidemann-Kokal Mixing Rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 466, p. 89–102, 2018.

YOUNG, A. F.; PESSOA, F. L. P.; QUEIROZ, E. M. Design and Economic Evaluation of Alternatives to Effluents Treatment on Biodiesel Production from Soybean Oil and Palm Oil. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 37, p. 1067–1072, 2015a.

YOUNG, A. F.; PESSOA, F. L. P.; QUEIROZ, E. M. Comparison between biodiesel production from soybean oil and palm oil with ethanol: Design and economic evaluation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 325–330, 2015b.

YOUNG, A. F.; PESSOA, F. L. P.; QUEIROZ, E. M. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. 1. ed. [s.l.] Novas Edições Acadêmicas, 2015.

YU, B. Y.; CHIEN, I. L. Design and Optimization of the Methanol-to-Olefin Process. Part I: Steady-State Design and Optimization. **Chemical Engineering and Technology**, v. 39, n. 12, p. 2293–2303, 2016.

YU, L. et al. Propylene from renewable resources: Catalytic conversion of glycerol into propylene. **ChemSusChem**, v. 7, n. 3, p. 743–747, 2014.

ZACHAROPOULOU, V.; VASILIADOU, E. S.; LEMONIDOU, A. A. One-step propylene formation from bio-glycerol over Molybdena-based catalysts. **Green Chemistry**, n. 2, 2015.

ZACHAROPOULOU, V.; VASILIADOU, E. S.; LEMONIDOU, A. A. Exploring the Reaction Pathways of Bioglycerol Hydrodeoxygenation to Propene over Molybdena-Based Catalysts. **ChemSusChem**, v. 11, n. 1, p. 264–275, 2018.

ZHENG, Z. W. et al. Steady-state and dynamic modeling of the Basell multireactor olefin polymerization process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 1, p. 322–331, 2011.

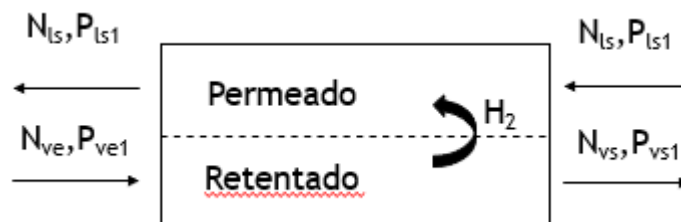
**Zhengzhou Kelin Water Purification Material Co.** Disponível em: <[https://www.alibaba.com/product-detail/Activated-Alumina-Activated-Alumina-Balls-Price\\_62123270595.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.1e786853oqFxE&s=p%0A](https://www.alibaba.com/product-detail/Activated-Alumina-Activated-Alumina-Balls-Price_62123270595.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.1e786853oqFxE&s=p%0A)>. Acesso em: 21 out. 2021.

## ANEXO I

### Rotinas Utilizadas para Simulação do Separador de Membrana

Com base nas premissas e simplificações apresentadas na Seção 4.1.3.2, foi realizada a modelagem matemática do separador por membrana a partir das equações de balanço de massa e da equação de fluxo de hidrogênio que permeia a membrana, cuja força motriz é representada pela diferença média logarítmica das pressões parciais de hidrogênio entre o permeado e o retentado. A Figura A.1 representa o esquema do separador por membrana e logo em seguida estão os scripts da resolução do sistema e da função que corresponde ao equacionamento desse sistema.

**Figura 42** Esquema do Modelo do Separador de Membrana Simulado.



Fonte: autoria própria

%Resolução de um Equipamento de Separação de Gases por Permeabilidade  
%Seletiva em Membranas

%definição dos parâmetros:

A=[200:200:2000]; %área do equipamento (m<sup>2</sup>)

J=0.00971; %permeabilidade do H2 (mol/m<sup>2</sup>.s.bar)

%variáveis:

%P -> Pressão (bar)

%N -> fluxo (mol/s)

%x -> fração molar do permeado

%y -> fração molar do retentado

%z -> fração molar da alimentação

```

%subscritos:
%ve-> alimentação
%vs -> retentado
%ls -> permeado
%1..n ->componentes (1:hidrogênio e 2:hidrocarbonetos)

%definição das variáveis:
Pve = 50; %bar
Pvs = 50; %bar
Pls = 1; %bar
z1 = 0.760253; %mol frac h2 em ve
z2 = 1-z1; %mol frac de hc em ve
Nve = 697.3052778; %vazão molar de alimentação mol/s
x1 = 1; %mol frac de h2 em ls

%indicadores a serem acompanhados:
n=1; %Contador
sc=[1]; %Stage cut (Vazão de permeado/ Vazão de Alimentação)
yh2=[1]; %yh2 = y1
rc=[1]; %Percentual de hidrogênio recuperado
yhc=[1]; %yhc = y2

%resolução do sistema
for a=A
    i=[1,3,3.5,0.5]; %estimativa inicial das variáveis incógnitas
    p=[a,J]; %vetor com os parâmetros
    v=[Pve,Pvs,Pls,z1,z2,Nve,x1]; %vetor com as variáveis conhecidas
    s0 = [i,p,v]; %estimativa inicial

    %solver
    [X, Fval] = fsolve(@(i)sistema(i,p,v), s0);

%print dos resultados
disp("O retentado possui " + X(4) + "% de H2")

```

```

disp("A vazão de permeado é " + X(1) + "mol/s")
disp("A recuperação de H2 é igual a " + X(1)/(Nve*z1) + "%")
disp("O stage cut é " + X(1)/Nve)
disp("A pureza de H2 do permeado é de " + x1*100 + "%")

```

```

%cálculo dos indicadores a serem acompanhados

```

```

sc(n) = X(1)/Nve;
yh2(n)= X(4);
rc(n)= X(1)/(Nve*z1);
yhc(n)= (Nve*z2)/X(3);
n=n+1
end

```

```

%plot dos resultados

```

```

subplot(2,2,1)
plot(A,sc)
title("Aumento do stage cut com a área")
grid on
subplot(2,2,2)
plot(sc,rc)
title("Efeito do Stage Cut na recuperação de H2")
xlabel("Stage Cut")
ylabel("Recuperação de H2")
grid on
subplot(2,2,3)
plot(sc,yh2)
title("Fração de H2 no retentado vs Stage Cut")
xlabel("stage cut")
ylabel("fração molar de H2")
grid on
subplot(2,2,4)
plot(sc,yhc)
title("Fração de HC's no retentado vs Stage Cut")
grid on

```

%Equacionamento do Sistema

function Fun = sistema(i,p,v)

%definição dos parâmetros:

A = p(1);

J = p(2);

%definição das variáveis:

Pve = v(1);

Pvs = v(2);

Pls = v(3);

z1 = v(4);

z2 = v(5);

Nve = v(6);

x1 = v(7);

%definição das incógnitas:

Nls = i(1);

Nvs1 = i(2);

Nvs = i(3);

y1 = i(4);

%cálculo de variáveis auxiliares:

Nve1 = Nve\*z1;

DP1 = Pve\*z1 - Pls\*x1;

DP2 = Pvs\*y1;

%sistema de equações não lineares a ser resolvido pelo solver

Fun(1) = (J\*A\*(DP1 - DP2)/log(DP1/DP2)) - Nls;

Fun(2) = Nve1 - Nls - Nvs1;

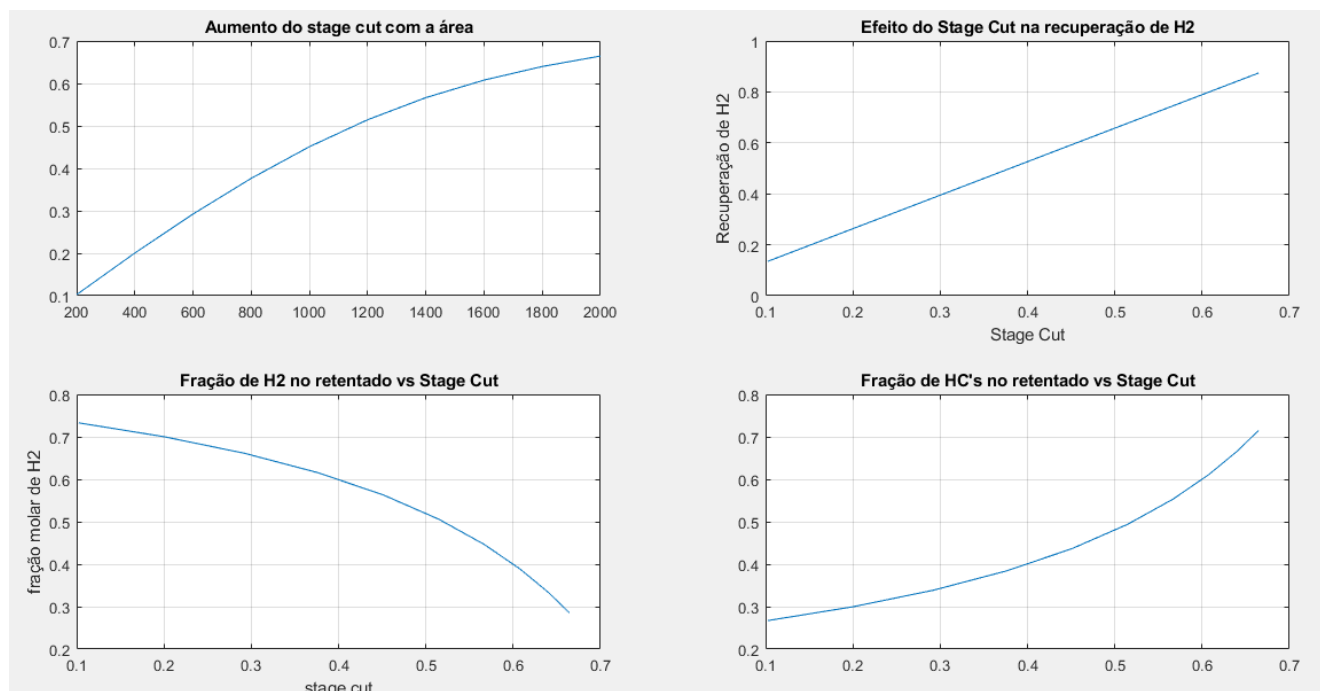
Fun(3) = Nve\*z2 + Nvs1 - Nvs;

Fun(4) = (Nvs1/Nvs) - y1;

end

Ao executar o script obtém-se como resultado os gráficos da Figura A.2.

**Figura 43** Principais Resultados da Simulação do Separador de Membrana.



Fonte: autoria própria

Observa-se que quanto maior a área do equipamento, maior é o stage cut e, consequentemente, maior é a recuperação de hidrogênio. No entanto, conforme o stage cut aumenta, menor é a pressão parcial de hidrogênio em relação aos outros hidrocarbonetos no retentado. Dessa maneira, esse aumento pode invalidar a hipótese de que apenas o hidrogênio permeia a membrana.

Sendo assim, foi definido um stage cut máximo de 0,6 para que tal hipótese seja mantida. Esse limite foi escolhido com base na validação do modelo apresentada na Seção 4.1.3.2, como o valor de stage cut limite para que os resultados do modelo comecem a apresentar desvios significativos em relação à referência.

Dessa forma, variou-se o parâmetro da área do equipamento até que fosse encontrado um stage cut de 0,6 e utilizou-se os resultados de área e recuperação obtidos nessa condição.