

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Hyan Narciso Oliveira



AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE HIDROGÊNIO NO
COPROCESSAMENTO DE CARGAS FÓSSEIS E
MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS

RIO DE JANEIRO

2025

Hyan Narciso Oliveira

AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE HIDROGÊNIO NO COPROCESSAMENTO DE
CARGAS FÓSSEIS E MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva

Marcelo Edral Pacheco

Adriana de Souza Ferreira

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

D48a Oliveira, Hyan Narciso
Avaliação do consumo de hidrogênio no
coprocessamento de cargas fósseis e matérias-primas
renováveis / Hyan Narciso Oliveira. -- Rio de
Janeiro, 2025.
79 f.

Orientador: Mônica Antunes Pereira da Silva.
Coorientador: Marcelo Edral Pacheco.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2025.

1. Coprocessamento. 2. Consumo de Hidrogênio. 3.
Combustíveis Renováveis. 4. Pacheco, Marcelo Edral
(coorientador). 5. Ferreira, Adriana de Souza
(coorientadora). I. Silva, Mônica Antunes Pereira
da, orient. II. Pacheco, Marcelo Edral, coorient.
III. Título.

Hyan Narciso Oliveira

AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE HIDROGÊNIO NO COPROCESSAMENTO DE
CARGAS FÓSSEIS E MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Escola de Química da Universidade Federal
do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de
Engenheiro Químico.

Aprovado em 10 de julho de 2025.



Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc., UFRJ (Orientadora)

Marcelo Edral Pacheco, D. Sc., PETROBRAS (Orientador)

Adriana de Souza Ferreira, D. Sc., PETROBRAS (Orientadora)

Chaline Detoni, D. Sc., UFRJ (Avaliadora)

José Luiz Zotin, D. Sc., PETROBRAS (Avaliador)

Rio de Janeiro

2025

Dedico esse trabalho a minha mãe, Denilza.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a meus pais Denilza e Manuel e a minha irmã Amanda pelo suporte, amor, carinho e muita paciência ao longo da minha, difícil, graduação. Em especial a minha mãe que me motivou muito a continuar estudando e por ter mostrado que nossa capacidade de aprender depende somente de nós mesmos.

Agradeço a toda equipe de hidrorrefino do CENPES por toda dedicação e ensinamentos ao longo do meu estágio, em especial aos meus coorientadores Marcelo e Adriana por terem aceitado me orientar, ensinar e dar muito suporte na confecção desse trabalho. Minha gratidão é eterna.

Aos meus amigos e colegas de estágio Gabi, José, Luiza, Victor e Vinícius, por todos os momentos descontraídos compartilhados dentro e fora do estágio, com vocês as tarefas se tornaram muito mais fáceis.

A minha orientadora Mônica por ter aceitado fazer parte desse trabalho, com paciência, dedicação e muitos conselhos e ensinamentos ao longo da confecção desse trabalho.

Aos meus amigos da faculdade Ana, Annik, Carol, Carolina, Thais, Bryan, Gustavo, Vinícius, Leonardo, Luiza, Ana Vitória, Mariana, Victor, Eduardo, Camila, Erick, Antônio, Leandro, Bruna, Bárbara, Bernardo, Amanda, Lucas, João Felipe, Lara, Julyana, Bianca e inúmeros outros, agradeço o apoio, o suporte, as risadas, as lágrimas, as felicidades, as tristezas, o incentivo, a torcida e sobretudo a companhia ao longo da minha jornada. Dedico um agradecimento especial à Polyanna por também ter feito a maioria das disciplinas e estudado comigo desde o início da graduação.

Aos meus amigos de fora da faculdade da “RPZ” e do “TFT” obrigado por todos os momentos compartilhados, pelas risadas, pelas partidas jogadas de ARAM e, principalmente, por serem ouvidos aos meus desabafos sobre a graduação.

A todos que fizeram parte em algum momento da minha jornada, não existem palavras que descrevem o quanto sou grato. O destino é o que buscamos desde o começo, mas a jornada é o que realmente faz nós evoluirmos.

“Unforeseen turns are simply part of any path”
(Le Blanc, The Deceiver)

RESUMO

OLIVEIRA, Hyan Narciso. **Avaliação do consumo de hidrogênio no coprocessamento de cargas fósseis e matérias-primas renováveis**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2025.

A transição energética visando à redução das emissões de gases poluentes torna cada vez maior o desenvolvimento de tecnologias utilizando combustíveis renováveis. Dentre esses, o diesel obtido pelo coprocessamento de óleos vegetais e gorduras animais com cargas fósseis em unidades de hidrotratamento, está cada vez mais em evidência por reduzir o carbono na cadeia produtiva demandando nenhuma ou poucas modificações em uma unidade já existente. Para se implementar esse processo, entretanto, uma análise preliminar a respeito das rotas reacionais, consumo de reagentes, condições de operação etc., devem ser realizadas. Neste trabalho, foram estimados os consumos teóricos de hidrogênio utilizando como matérias-primas o óleo de soja e o sebo bovino, considerando três cenários: uso isolado de cada matéria-prima (100 %) e uma mistura em proporções iguais (50:50). Foram avaliadas as rotas reacionais de hidrodesoxigenação (HDO) e hidrod Descarboxilação (DCO), com e sem a etapa de metanação, em diferentes níveis de severidade de processamento das cargas fósseis. Além disso, realizou-se um estudo de caso para estimar o consumo e custo associados à produção de hidrogênio em refinarias da Petrobras que operam com o coprocessamento para a produção de diesel com conteúdo renovável. Os resultados obtidos indicam que o coprocessamento demanda maior quantidade de hidrogênio em comparação ao processamento exclusivo de cargas fósseis. Observou-se ainda que o uso de sebo bovino implica menor consumo de hidrogênio, devido ao seu menor teor de insaturações. A rota de HDO mostrou-se mais desejável, uma vez que a rota de DCO, em função das reações paralelas de “Reverse Water Gas-Shift” e metanação, acarreta consumo adicional de hidrogênio, assim como na perda de carbono na forma de gás, diminuindo o rendimento líquido do combustível com conteúdo renovável.

Palavras-chave: Coprocessamento; Combustíveis renováveis; Consumo de hidrogênio; Hidrodesoxigenação; Descarboxilação; Hidrotratamento

ABSTRACT

OLIVEIRA, Hyan Narciso. **Assessment of Hydrogen Consumption in the Co-processing of Fossil Feedstocks and Renewable Raw Materials**. Capstone Project (Bachelor's Degree in Chemical Engineering) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2025.

The energy transition aimed at reducing pollutant gas emissions has increasingly driven the development of technologies that utilize renewable fuels. Among these, diesel produced through the co-processing of vegetable oils and animal fats with fossil feedstocks from refining has gained prominence for its potential to reduce carbon throughout the production chain while requiring little to no modifications in existing hydrotreatment units. However, for the implementation of this process, a preliminary analysis of reaction pathways, reagent consumption, operating conditions, and other factors is necessary. This study estimates theoretical hydrogen consumption using soybean oil and beef tallow as feedstocks, considering three scenarios: exclusive use of each feedstock (100 %) and a 50:50 blend. The reaction pathways evaluated include hydrodeoxygenation (HDO) and hydrodecarboxylation (DCO), with and without the methanation step, under various levels of processing severity of fossil feedstocks. Additionally, a case study was conducted to estimate hydrogen consumption and the associated costs for its production in Petrobras refineries operating co-processing units for renewable diesel production. The results indicate that co-processing requires a higher amount of hydrogen compared to processing fossil feedstocks alone. It was also observed that the use of beef tallow results in lower hydrogen consumption due to its lower degree of unsaturation. The HDO pathway was found to be more desirable, as the DCO due to the parallel reactions of "Reverse Water Gas-Shift" and methanation, leads to additional hydrogen consumption as well as carbon loss in the form of gas, thereby reducing the net yield of the fuel with renewable content.

Keywords: Co-processing; Renewable fuels; Hydrogen consumption; Hydrodeoxygenation; Decarboxylation; Hydrotreatment.

Sumário

1. Introdução.....	18
1.1. Contextualização.....	18
1.2. Objetivos	20
2. Revisão bibliográfica	21
2.1. Matérias-primas.....	21
2.2. Hidrotratamento	23
2.2.1. Panorama geral.....	23
2.2.2. Rotas reacionais do hidrotratamento de triglicerídeos	24
2.2.3. Consumo de hidrogênio	26
2.3. Diesel verde	29
2.4. Coprocessamento	31
2.4.1. Panorama Geral.....	31
2.4.2. Processo industrial	32
2.4.3. Catalisadores	33
3. Metodologia.....	35
3.1. Seleção dos óleos	35
3.2. Cálculo estequiométrico do óleo	37
3.2.1. Massa molar do triglicerídeo	37
3.2.2. Cenário 100 % HDO	39
3.2.3. Cenário 100 % DCO.....	43
3.2.4. Cenário 100 % DCO e 100 % metanação.....	46
3.2.5. Cenário 50 % HDO e 50 % DCO e 100 % metanação.....	48
3.3. Carga de petróleo.....	50
3.4. Consumo de H₂ no coprocessamento	51
3.5. Escalonamento	51
4. Resultados e Discussão	56
4.1. Análise de diesel verde.....	56
4.1.1. 100 % óleo de soja	56
4.1.2. 100 % sebo.....	57

4.1.3.	50 % óleo de soja e 50 % sebo	59
4.2.	Análise do coprocessamento	61
4.2.1.	100 % óleo de soja	61
4.2.2.	100 % sebo.....	63
4.2.3.	50 % óleo de soja e 50 % sebo	65
4.3.	Escalonamento	67
5.	Conclusões e Sugestões	71
6.	Bibliografia.....	73

Lista de Figuras

2.1	Estrutura química de triglicerídeos. Adaptado: KUMAR <i>et al.</i> (2022).....	21
2.2	Rotas reacionais presentes no hidrotratamento de triglicerídeos. Adaptado: BOYÁS <i>et al.</i> (2012).....	25
2.3	Esquema simplificado de uma unidade de HDT de coprocessamento. Adaptado: BOYÁS <i>et al.</i> (2012).....	33
2.4	Rota reacional para hidrodessoxigenação. Adaptado: BOYÁS <i>et al.</i> (2012).....	39
2.5	Rota reacional para hidrodesscarboxilação. Adaptado: BOYÁS <i>et al.</i> (2012).....	43

Lista de Tabelas

2.1	Nomenclatura comum e IUPAC, estrutura e fórmula molecular de alguns ácidos graxos. Fonte: DA SILVA & SOUSA (2013).....	22
2.2	Composição de ácidos graxos em alguns óleos vegetais e gorduras animais. Fonte: DA SILVA E SOUZA (2013).....	23
2.3	Classificação de hidrogênio em escala de cores. Adaptado: MME (2021).....	27
2.4	Propriedades do diesel fóssil, biodiesel, diesel verde e a especificação do diesel verde. Fonte: DOS SANTOS <i>et al.</i> (2024).....	30
3.1	Composição utilizada de ácidos graxos.....	36
3.2	Condições operacionais e consumo de hidrogênio considerados no hidrotratamento de cada carga fóssil.....	50
3.3	Capacidade instalada de produção de diesel por coprocessamento nas refinarias da Petrobras. Adaptado: PETROBRAS (2025).....	52
4.1	Rotas reacionais e respectivas produções mássicas de hidrocarbonetos e subprodutos para 100 % óleo de soja.....	56
4.2	Consumo de hidrogênio em cada rota reacional para 100 % óleo de soja.....	57
4.3	Rotas reacionais e respectivas produções mássicas de hidrocarbonetos e subprodutos para 100 % sebo.....	58
4.4	Consumo de hidrogênio em cada rota reacional para 100 % sebo.....	59
4.5	Rotas reacionais e respectivas produção mássicas de hidrocarbonetos e subprodutos para 50 % óleo de soja e 50 % sebo.....	60
4.6	Consumo de hidrogênio de cada rota reacional para 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo.....	60
4.7	Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento para 100 % de óleo de soja e para diferentes proporções de óleo de soja na carga 1.....	61
4.8	Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento para 100 % de óleo de soja e diferentes proporções de óleo de soja na carga 2.....	62

4.9	Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento para 100 % de óleo de soja e diferentes proporções de óleo de soja na carga 3.....	62
4.10	Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando sebo e diferentes proporções na carga 1.....	63
4.11	Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando sebo e diferentes proporções na carga 2.....	64
4.12	Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando sebo e diferentes proporções na carga 3.....	64
4.13	Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo e diferentes proporções na carga 1.....	65
4.14	Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo e diferentes proporções na carga 2.....	66
4.15	Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo e diferentes proporções na carga 3.....	66
4.16	Produção de diesel nas refinarias da Petrobras a partir do plano estratégico 2050.....	67
4.17	Valores em barris de carga por dia das cargas de matéria-prima renovável, fóssil e total nas refinarias da Petrobras.....	68
4.18	Comparativo do consumo de hidrogênio entre diesel 100 % fóssil e diesel coprocessado nas refinarias da Petrobras, com base no Plano Estratégico 2050.....	69
4.19	Comparativo do aumento do custo de hidrogênio entre diesel fóssil e diesel coprocessado nas refinarias da Petrobras.....	70

Lista de Siglas e Nomenclaturas

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CCUS Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono

CNPE Conselho Nacional de Política Energética

DCO Hidrodescarbonilação

DCO₂ Hidrodescarboxilação

EPE Empresa de Pesquisa Energética

FCC Craqueamento Catalítico Fluidizado

G20 Grupo dos 20

HDO Hidrodesoxigenação

HDT Hidrotratamento

IEA International Energy Agency

ISCC International Sustainability Carbon & Certification

LHSV Liquid hourly space velocity

MME Ministério de Minas e Energia

OPEP Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PNDV Programa Nacional do Diesel Verde

PNH2 Programa Nacional do Hidrogênio

Lista de Símbolos

ΔH_{298}	Variação de entalpia a 298K
CoMo	Cobalto-Molibdênio
Mbep/d	Milhões de barris equivalentes de petróleo por dia
Mb/d	Milhões de barris por dia
NiMo	Níquel-Molibdênio
USD/kg	Dólares americanos por quilograma

1. Introdução

1.1. Contextualização

Desde os primórdios da humanidade, o uso de fontes energéticas tem desempenhado um papel fundamental no desenvolvimento humano, com o consumo de energia crescendo cada vez mais a cada ano, impulsionado pelo elevado aumento populacional. Segundo dados divulgados pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) no relatório *World Oil Outlook* de 2024, o consumo global de energia deve aumentar de 301 milhões de barris equivalentes de petróleo por dia (Mbep/d) em 2023 para 374 Mbep/d em 2050. Nesse mesmo período o consumo de petróleo passará de 102,2 milhões de barris por dia (Mb/d) para 120,1 Mb/d (OPEP, 2024). Esse aumento levanta inúmeras questões e receios a respeito da sustentabilidade ambiental e climática no futuro.

A crescente preocupação com o meio ambiente, a maior rigidez das legislações ambientais e os esforços para reduzir a dependência de combustíveis fósseis têm impulsionado a busca por energias renováveis. A declaração final da cúpula dos líderes do G20 realizado no Rio de Janeiro em novembro de 2024, reforçou ainda mais o papel dos países na “transição energética” com o objetivo da redução global de gases do efeito estufa até a metade do século XXI, conferindo ainda mais relevância às fontes de energia renovável.

Fontes como a energia eólica, solar e nuclear têm-se mostrado promissoras a longo prazo (ZAPAROLLI, 2019; DE ALMEIDA, 2022; DE OLIVEIRA *et al.*, 2024) no Brasil, enquanto os combustíveis renováveis estão cada vez mais presentes no cotidiano. Desde 1975, com a criação do programa “Pró-Álcool”, até mais recentemente com a aprovação da lei “Combustível do Futuro”, o Brasil se destaca no âmbito de combustíveis renováveis e na sua implementação no dia a dia. Um exemplo é o biodiesel, que teve seu percentual obrigatório no diesel convencional aumentado de 12% para 14% em março de 2024, com estudos para aumentar seu percentual, conforme estabelecido pela Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) Nº 8 de 19 de dezembro de 2023 (ANP, 2024).

Outro combustível renovável de grande relevância é o diesel verde. Trata-se de uma mistura de n-parafinas obtidas a partir do hidrotratamento de óleos vegetais e gorduras animais, com propriedades muito semelhantes às do diesel fóssil. O diesel verde apresenta vantagens em relação ao biodiesel devido sua maior estabilidade de armazenamento, sem presença de oxigênio, melhores condições de fluxo em baixas temperaturas e menor “pegada” de carbono

(HAFRIZ *et al.*, 2024; NOLFI *et al.*, 2021). Além disso, já é produzido e comercializado industrialmente por empresas como *Neste Oil* e *Diamond Green Diesel*.

No Brasil, o “Combustível do Futuro”, Lei Nº 14.993/2024, aprovada em outubro de 2024, estabelece que o CNPE definirá um percentual obrigatório de diesel verde, até 3%, a ser misturado ao diesel fóssil para comercialização.

Outro processo para a produção de combustíveis renováveis que utiliza unidades de hidrotratamento é o coprocessamento. Nesse processo, óleos vegetais e/ou gorduras animais são hidrotratados juntamente com correntes fósseis, produzindo um combustível com teor de componentes renováveis. O coprocessamento se destaca pela capacidade de produzir combustíveis renováveis do tipo *drop-in*, ou seja, que podem substituir diretamente o diesel fóssil em motores. Além disso, as unidades de hidrotratamento demandam nenhuma ou poucas modificações para a adaptação (condições operacionais) (DIAS, 2023). O coprocessamento já é empregado por empresas como *ConocoPhillips* e *Neste Oil* (PEREZ-CISCEROS *et al.*, 2017). No Brasil, a Petrobras possui patentes relacionadas ao coprocessamento e já comercializa o diesel coprocessado, conhecido como Diesel R.

A pesquisa tecnológica e implementação de unidades de hidrotratamento com capacidade de coprocessamento demandam estudos preliminares que avaliem os parâmetros como do reator, rotas reacionais da carga renovável, catalisadores empregados e consumo de hidrogênio reacional. Neste contexto, o presente trabalho visa determinar o consumo de hidrogênio em diferentes rotas reacionais, utilizando diferentes matérias primas de origem renovável em distintas proporções na carga coprocessada.

1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é o cálculo do consumo mássico teórico de hidrogênio necessário para a produção de diesel coprocessado. Para isso, foram realizados cálculos de balanço de massa utilizando a ferramenta Microsoft Excel, aplicados a diferentes estudos de casos baseados em combinações de cargas renováveis e rotas reacionais. Os dados teóricos foram obtidos a partir da literatura.

Como objetivo secundário, foram realizados cálculos teóricos para determinar a produção mássica de diferentes subprodutos em cada estudo de caso analisado utilizando somente matérias-primas renováveis. Além disso, estimou-se o consumo e o custo de hidrogênio para a produção de diesel coprocessado considerando a capacidade instalada em refinarias da Petrobras.

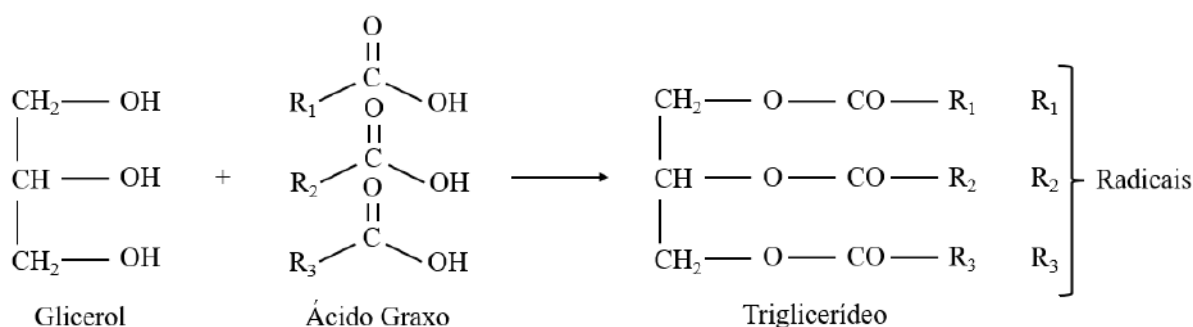
2. Revisão bibliográfica

Dentre os diversos tipos de combustíveis que podem ser obtidos a partir da biomassa, o foco desse trabalho será o diesel obtido através do coprocessamento. O diesel coprocessado é obtido através do coprocessamento de biomassa com cargas de petróleo em unidades de hidrotratamento. Essa tecnologia se destaca por permitir o uso de diversas fontes de óleos e gorduras, inclusive resíduos, além de exigir nenhuma ou poucas modificações nas unidades existentes (DIAS, 2023).

2.1. Matérias-primas

Óleos vegetais e gorduras animais são misturas de compostos orgânicos que contêm aproximadamente 98% de triglicerídeos, com pequenas quantidades impurezas, como monoglicerídeos, diglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfolipídeos e carotenos. Um triglicerídeo é formado pela combinação de 3 mols de ácidos graxos de cadeia longa e 1 mol de glicerol, nos quais as cadeias carboxílicas dos ácidos graxos são ligadas aos grupos hidroxila do glicerol, conforme apresentado na Figura 2.1. Entre as principais características do triglicerídeos, destacam-se a hidrofobicidade, a variedade do tamanho das cadeias dos ácidos graxos (radicais) e a capacidade de decomposição da molécula em ácido graxo e glicerol (DA SILVA & SOUSA, 2013).

Figura 2.1: Estrutura química de triglicerídeos. Adaptado: KUMAR *et al.* (2022).



A Tabela 2.1 apresenta a nomenclatura, estrutura e fórmula molecular de alguns ácidos graxos.

Tabela 2.1: Nomenclatura comum e IUPAC, estrutura e fórmula molecular de alguns ácidos graxos.
Fonte: DA SILVA & SOUSA (2013).

Nome comum	Nome sistemático*	Estrutura**	Fórmula molecular
Láurico	Dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Esteárico	Octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Oleico	9Z-Octadeecenóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	9Z,12Z-Octadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	9Z,12Z,15Z-Octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Araquidônico	Eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂

*Pela nomenclatura IUPAC, Z representa a isomeria cis

** Formato aa:b onde aa indica o número de carbonos e b indica o número de insaturações

Os triglicerídeos são provenientes de diversas biomassas: de óleos vegetais como soja, coco, palma e algas e de gorduras animais como sebo e toucinho. Os óleos vegetais são classificados de acordo com seu uso, podendo ser divididos entre aqueles destinados à alimentação (como óleo de cozinha) e os que não possuem aplicação alimentícia. Óleos de cozinha, como os de soja e girassol, são utilizados como fonte de triglicerídeos para produção de combustíveis renováveis. Contudo, seu uso enfrenta críticas relacionadas ao debate “comida *versus* combustível”, o que limita sua adoção em larga escala devido à competição com a indústria alimentícia (dos SANTOS *et al.*, 2024). Os óleos que não são utilizados na indústria alimentícia (como *Jatropha*, algas e óleos de cozinha residuais) surgem como alternativas viáveis a esse debate. Essas fontes apresentam vantagens como a redução dos custos de produção e o menor impacto sobre os preços de alimentos (BEZERGIANI *et al.*, 2018). Entre essas alternativas, destaca-se o óleo de *Jatropha*, cujas propriedades de hidrocessamento foram avaliadas por Satyarthi *et al.* (2014). O estudo demonstrou que os produtos obtidos apresentam hidrocarbonetos com cadeias compatíveis com o diesel, sem alterações significativas no teor de enxofre, densidade ou viscosidade cinemática durante o coprocessamento com cargas de petróleo. Além disso, não foi observada desativação do

catalisador, reforçando o potencial desse óleo como matéria-prima para o coprocessamento. A Tabela 2.2 resume a composição de ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais e gorduras animais.

Tabela 2.2: Composição de ácidos graxos em alguns óleos vegetais e gorduras animais.
Fonte: DA SILVA E SOUZA (2013).

Matéria-prima	Composição de ácidos graxos (% m/m)							
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0 +
Óleo de soja	0	0	2,3-13,3	2,4-6,0	18-31	49-57	2,0-10	0
Óleo de palma	0	0,6-2,4	32-46,3	4,0-6,3	36-53	6,0-12	0	0
Óleo de milho	0	0-0,3	7,0-16,5	1,0-3,3	20-43	39-62	1,0-13	< 0,24
Óleo de coco	44-51	13-21	7,5-10	1,0-3,5	5,0-8,2	1,0-2,6	0-0,2	0
Óleo de Jatropha	0	0,5-1,4	12-17	5,0-9,5	37-63	19-41	0	< 0,3
Sebo bovino	< 0,1	3,0-6,0	25-37	14-29	26-50	1,0-2,5	< 0,9	0
Toucinho	< 0,1	< 1,4	23,6	14,2	44,2	10,7	< 0,4	0

2.2. Hidrotratamento

2.2.1. Panorama geral

O hidrotratamento é um processo catalítico amplamente utilizado na indústria petrolífera, caracterizado por reações específicas que envolvem a adição de hidrogênio em elevadas temperaturas e pressões, utilizando um catalisador heterogêneo metálico em reatores de leito fixo. Esse processo tem como principais objetivos aumentar a relação hidrogênio/carbono e remover quase completamente heteroátomos indesejáveis, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais. Além disso, em alguns casos, o hidrotratamento também visa reduzir o teor de olefinas e compostos aromáticos presentes na carga processada (BEZERGIANI *et al.*, 2018).

Nas refinarias de petróleo, o hidrotratamento é amplamente empregado no processamento de cargas provenientes de etapas como a destilação e o craqueamento catalítico fluidizado (FCC) para a produção de óleo diesel. Trata-se de um processo de elevada flexibilidade operacional, que permite a adequação de parâmetros como as características do

catalisador e as condições de operação, de modo a atender às especificações estabelecidas pela legislação vigente em cada país.

O teor de enxofre é um dos principais indicadores de qualidade do diesel, sendo que valores mais baixos indicam um combustível de maior qualidade. A presença de enxofre nos combustíveis afeta negativamente a durabilidade dos motores, aumenta as emissões dos óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), que contribuem para a formação da “chuva ácida”, eleva as emissões de particulados devido à formação de sulfatos, degrada o óleo lubrificante e provoca corrosão no sistema de exaustão (ANP, 2020; PETROBRAS, 2000).

Uma das grandes vantagens da utilização de unidades de hidrotratamento é a possibilidade de empregar óleos vegetais e gorduras na produção de diesel verde em unidades específicas, que apresenta baixos teores de enxofre, visto que sua concentração nessas matérias-primas é relativamente pequena. Outra vantagem associada ao uso de óleos vegetais e gorduras animais é possibilidade de coprocessamento com correntes de petróleo, reduzindo o teor de enxofre no processamento em unidades de hidrotratamento (EGEBERG *et al.*, 2011). Para essas matérias-primas, é necessário conhecer e estudar os mecanismos reacionais que ocorrem nas unidades de hidrotratamento, com o objetivo de maximizar o rendimento em diesel renovável produzido e reduzir o consumo de hidrogênio durante o processo.

2.2.2. Rotas reacionais do hidrotratamento de triglicerídeos

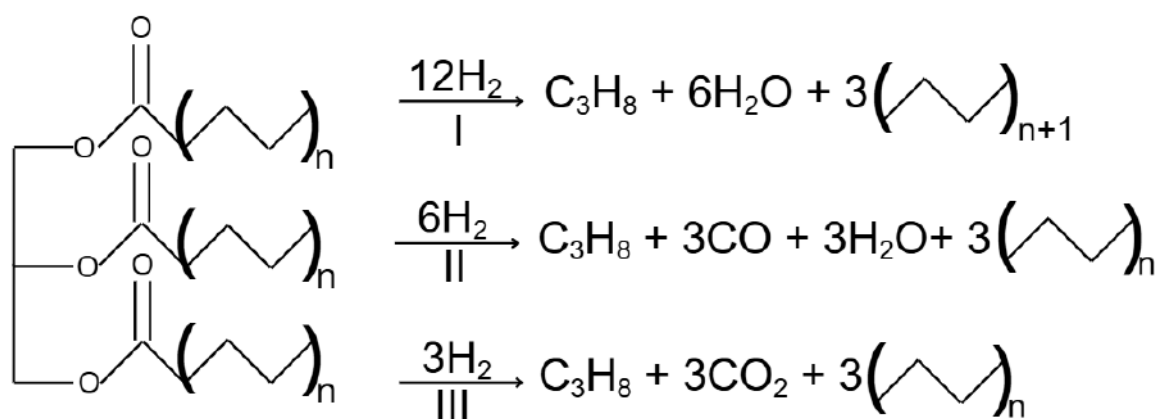
Na primeira etapa da reação ocorre a hidrogenação das duplas ligações presentes no triglicerídeos. Após essa etapa de saturação, o triglicerídeo é convertido em uma molécula de propano e três moléculas de ácidos graxos. Os ácidos graxos podem seguir por três rotas reacionais: hidrodessoxigenação (HDO), hidrodesscarbonilação ou hidrodesscarboxilação (DCO), dependendo do catalisador utilizado, bem como dos parâmetros e condições operacionais do reator (WONGNONGWA *et al.*, 2020).

Na rota de hidrodessoxigenação, uma molécula de triglicerídeo requer o consumo de 12 mols de H_2 para a produção de três hidrocarbonetos de cadeias carbônicas pares e subprodutos. Essa rota gera, como subproduto, água. Por outro lado, as rotas de hidrodesscarbonilação e hidrodesscarboxilação (DCO) demandam o consumo de apenas seis e três moléculas de hidrogênio, respectivamente, para a produção de três hidrocarbonetos de cadeias carbônicas ímpares e subprodutos. Como subprodutos, a rota DCO gera CO , enquanto a hidrodesscarboxilação resulta em CO_2 . Ambas as rotas produzem propano como subproduto.

A hidrodessoxigenação é normalmente preferida em relação às outras duas rotas devido à ausência de perda de carbono para subprodutos. Além disso, com a formação de CO e CO₂, duas reações adicionais devem ser consideradas: reação de deslocamento gás-água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta H_{298} = -41 \text{ kJ/mol}$) e a metanação ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298} = -206 \text{ kJ/mol}$; $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298} = -165 \text{ kJ/mol}$). A reação de deslocamento gás-água dificulta a identificação da origem do CO e do CO₂ são produzidos por hidrodesscarbonilação ou hidrodesscarboxilação (DCO). Além disso, caso todo o CO₂ produzido seja convertido em CO, e todo o CO produzido seja convertido em metano, a rota de hidrodesscarbonilação irá consumir 3 mols adicionais de H₂, enquanto a rota de hidrodesscarboxilação consumirá 4 mols de H₂ considerando essas duas reações adicionais para cada hidrocarboneto formado (DONNIS *et al.*, 2009). As reações secundárias ocorrem em decorrência das próprias condições operacionais do processo de hidrotratamento, que envolve temperaturas elevadas (entre 290 °C e 380 °C) e altas pressões parciais de hidrogênio cuja faixa varia entre 20 e 80 bar, a depender do processo adotado (LUCANTONIO *et al.*, 2023). Além disso, catalisadores a base de metais de transição como Co, Ni e Mo favorecem a hidrodesscarboxilação.

A Figura 2.2 ilustra as principais rotas do processo de hidrogenação utilizando como exemplo um triglicerídeo com três cadeias de ácidos oleicos.

Figura 2.2: Rotas reacionais presentes no hidrotratamento de triglicerídeos. Adaptado: BOYÁS *et al.* (2012).



Em que:

I é a rota de hidrodessoxigenação;

II é a rota de hidrodesscarbonilação;

III é a rota de hidrodesscarboxilação;

n é o número de carbonos ímpares.

Devido à dificuldade em se determinar, experimentalmente, qual das duas rotas (DCO ou DCO₂) prevalece no reator, a hidrod Descarboxilação é geralmente considerada a rota reacional predominante, em conjunto com a hidrodessoxigenação (KUBIČKA & TUKAČ, 2013). Por essa razão, para fins de estimativa do consumo de hidrogênio e da geração de coprodutos, considera-se usualmente apenas a rota DCO₂ nos cálculos. Contudo, estudos como o de Huber *et al.* (2007) sugerem que a rota de hidrodscarbonilação também pode ocorrer simultaneamente à hidrod Descarboxilação.









Neste trabalho, a rota de hidrodscarbonilação não foi considerada nas estimativas. Além disso, a rota de hidrod Descarboxilação será referida como DCO, uma vez que essa é a terminologia mais frequentemente encontrada na literatura.

2.2.3. Consumo de hidrogênio

O hidrogênio desempenha um papel fundamental no hidrotreatamento, possibilitando reações de hidrogenação. Comercialmente, a indústria do hidrogênio se baseia em três principais seguimentos: produção, transporte e aplicação (ZHENG *et al.*, 2025). Devido sua grande utilidade e versatilidade quanto a aplicação e potencial renovável, o hidrogênio tem sua demanda produtiva aumentando cada vez mais ao longo dos anos (IEA, 2019).

A produção de hidrogênio é altamente diversificada, envolvendo diferentes tecnologias e matérias-primas, que variam em relação ao impacto ambiental, especialmente no que diz respeito ao ciclo de vida de carbono. Para diferenciar os métodos de produção e as matérias-primas utilizadas, é adotada uma escala de cores, conforme descrito na Tabela 2.3. Embora não corresponda a um conceito científico formal, a escala de cores é utilizada de forma didática para facilitar o entendimento.

Tabela 2.3: Classificação de hidrogênio em escala de cores. Adaptado: MME (2021).

Cor	Classificação	Descrição
	Hidrogênio Preto	Produzido a partir da gaseificação do carvão mineral (antracito), sem o uso de tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono (em inglês CCUS)
	Hidrogênio Marrom	Produzido a partir da gaseificação do carvão mineral (hulha), sem CCUS
	Hidrogênio Cinza	Produzido a partir da reforma a vapor do gás natural, sem CCUS
	Hidrogênio Musgo	Produzido a partir de reformar catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis, com ou sem CCUS
	Hidrogênio Verde	Produzido via eletrólise da água com energia de fontes renováveis (particularmente, energias eólica e solar)
	Hidrogênio Azul	Produzido a partir da reforma a vapor do gás natural (e outros combustíveis fósseis), com CCUS
	Hidrogênio Turquesa	Produzido a partir da pirólise do metano sem gerar CO ₂
	Hidrogênio Rosa	Produzido com fonte de energia nuclear

Mundialmente, a maior parte do hidrogênio produzido provém da reforma a vapor do gás natural e da gaseificação do carvão, sem o uso de tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS), o que representa mais de 80 % da produção global (YANG *et al.*, 2024). O CCUS é um processo cuja principal função é capturar e separar o CO₂ gerado ao final da cadeia produtiva industrial. Posteriormente, o CO₂ é reutilizado em outras aplicações ou injetado em reservatórios terrestres ou marítimos, reduzindo consequentemente, sua emissão (SU *et al.*, 2024).

Nos últimos anos, com a sustentabilidade e a redução das emissões de gases poluentes, outros tipos de hidrogênio têm ganhado destaque tanto no mercado quanto nas pesquisas, especialmente o hidrogênio azul e o hidrogênio verde. O hidrogênio azul surge como uma

alternativa para reduzir as emissões associadas à reforma a vapor, enquanto o hidrogênio verde é considerado a opção mais sustentável a longo prazo, sendo produzido por eletrólise utilizando fontes renováveis, como a energia eólica ou solar. Em alguns estudos, o termo hidrogênio amarelo é empregado para descrever a eletrólise realizada exclusivamente com energia solar (OSMAN *et al.*, 2022).

O transporte do hidrogênio é um dos principais desafios relacionados à sua produção, principalmente quando considerado como combustível para aplicações, como em turbinas (VENIZELOU & POULLIKKAS, 2025). Os elevados custos de transporte são uma preocupação constante, independentemente do tipo de hidrogênio produzido. Por isso, é comum que refinarias que produzem diesel possuam unidades de geração de hidrogênio localizadas próximas aos reatores de hidrotreatamento, a fim de minimizar os custos associados ao transporte.

O custo mundial associado à produção de hidrogênio varia de 0,9 a 3,2 USD/kg para tecnologias que utilizam gás natural como matéria-prima, de 1,2 a 2,2 USD/kg para aquelas que utilizam carvão e de 3,0 a 7,5 USD/kg quando se empregam fontes renováveis (IEA, 2019). Por conta dessa grande diferença nos custos de produção, diversos estudos tecnológicos têm sido conduzidos com o objetivo de reduzir os custos, realizar previsões futuras e avaliar a maturidade tecnológica, principalmente para o hidrogênio verde. Um exemplo é o trabalho de Çelikdemir e Özdemir (2025), que utilizam algoritmos para previsão do custo de produção do hidrogênio verde, demonstrando o crescente interesse da literatura sobre o tema.

No Brasil existem 19 refinarias de petróleo autorizadas a operar, das quais 11 possuem unidades integradas de geração de hidrogênio, o que demonstra a grande demanda por esse insumo (EPE, 2022). Devido aos custos, disponibilidade de matéria prima e maturidade da tecnologia, as refinarias utilizam a reforma a vapor do gás natural, cujo custo de produção reduziu de aproximadamente 2,1 USD/kg em 2010 (DA CRUZ, 2010) para valores entre 1,0 e 1,5 USD/kg em 2022. Quando associado a tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS), o custo atingiu cerca de 2 USD/kg em 2020 (EPE, 2022). Por outro lado, a transição energética e as políticas públicas têm impulsionado o desenvolvimento do uso de hidrogênio de baixo carbono no Brasil, como exemplificado pela Resolução CNPE nº6 de 23 de junho de 2022, que instituiu o Programa Nacional do Hidrogênio (PNH2). Alinhado a esse desenvolvimento, as projeções do custo de produção de hidrogênio de baixo carbono indicam custos menores que 2,0 USD/kg até 2030 e próximos a 1,0 USD/kg em 2050 (BNEF, 2023).

Diante das emissões e dos custos de produção, a disponibilidade de hidrogênio é limitada nas refinarias. Assim sendo, o cálculo teórico do consumo mássico de hidrogênio torna-se uma etapa fundamental, constituindo a primeira análise necessária à viabilidade de implementação de um novo processo em escala industrial.

2.3. Diesel verde

O diesel verde, ou HVO (*Hydrotreated Vegetable Oil*), é um biocombustível parafínico derivado da biomassa, como gordura animal e óleo vegetal, e apresenta uma estrutura química composta majoritariamente por alcanos com cadeias que, geralmente, possuem de 12 a 18 átomos de carbono. Essa característica confere ao diesel verde um tamanho de cadeia semelhante ao do diesel fóssil (DONNIS, *et al.*, 2009; CREMONEZ *et al.*, 2020).

O diesel verde é obtido pelo hidrotratamento da biomassa, utilizando as rotas de hidrodesoxigenação (HDO) e hidrod Descarboxilação (DCO). O diesel verde possui um número de cetano superior ao do diesel convencional, além de menores emissões de CO₂ líquidas e enxofre, visto que as emissões são provenientes de um produto de matéria-prima renovável.

A comparação com o biodiesel (éster metílico de ácido graxo, também conhecido como *FAME*), indica que o biodiesel possui maior ponto de fulgor, melhores propriedades lubrificantes e requer metanol para sua produção, insumo que é mais barato que o hidrogênio utilizado na produção de diesel verde. Por outro lado, a presença de oxigênio na estrutura química do biodiesel resulta em menor calor de combustão e menor estabilidade devido à oxidação, além de desempenho inferior em temperaturas baixas, com menor eficiência de escoamento em motores. Além disso, enquanto o diesel verde pode ser utilizado diretamente em motores convencionais, o biodiesel puro só pode ser empregado em motores adaptados ou misturas com o diesel convencional, o que aumenta ainda mais o interesse na produção do diesel verde (YORI *et al.*, 2006; NA *et al.*, 2010; NOLFI *et al.*, 2021). A Tabela 2.4 resume algumas propriedades do diesel convencional, biodiesel e diesel verde e as especificações do diesel verde de acordo com a Resolução 842/2021 da ANP.

Tabela 2.4: Propriedades do diesel fóssil, biodiesel, diesel verde e a especificação do diesel verde. Fonte: DOS SANTOS *et al.* (2024).

Propriedades	Diesel Fóssil	Biodiesel	Diesel Verde	Especificação Diesel Verde*
Oxigênio (%)	0	11	0	-
Enxofre (mg kg ⁻¹)	< 10	< 1	< 1	< 10
Número de cetano	40	50 a 65	70 a 90	> 51
Calor de combustão (MJ kg ⁻¹)	43	38	44	-
Estabilidade	Bom	Regular	Bom	-

* Especificações retiradas da Resolução da ANP 842/2021

O interesse mundial na produção e comercialização do diesel verde tem crescido gradativamente ao longo das últimas décadas, impulsionado pelo desenvolvimento de diversas tecnologias de produção (SINGH, 2024). Empresas como a *Neste Oil*, maior produtora de diesel verde do mundo com uma capacidade atual de aproximadamente 1,45 bilhões de galões por ano (2024) e projeção de aumento para 2,3 bilhões de galões até o final de 2026 e a *Diamond Green Diesel*, segunda maior produtora mundial, com capacidade de 1,2 bilhões de galões por ano (2024), destacam-se no ramo.

No Brasil, o interesse pelo diesel verde tem fomentado a criação de projetos de lei voltados à sua regulamentação e adoção obrigatória. Dentre eles, destaca-se o Programa Nacional do Diesel Verde (PNDV), parte integrante da Lei “Combustível do Futuro”, sancionada pelo presidente Luiz Inácio Lula da Silva em 8 de outubro de 2024 (Lei Nº 14.993/2024). No âmbito do PNDV, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) será responsável por definir a quantidade volumétrica mínima de diesel verde a ser adicionada ao diesel fóssil. Esse programa busca reduzir as emissões de carbono, diminuir a dependência do diesel fóssil importado e consolidar o Brasil como um dos líderes globais na transição energética.

O processo industrial de produção de diesel verde não foi abordado neste trabalho, tendo em vista que o foco principal é o coprocessamento. Cabe ressaltar que a parcela renovável do diesel produzido por coprocessamento é quimicamente similar ao diesel verde.

2.4. Coprocessamento

2.4.1. Panorama Geral

O coprocessamento consiste no processamento de misturas de óleos vegetais com diesel convencional do petróleo em unidades de hidrotratamento já existentes, sendo utilizado por empresas produtoras de biocombustíveis, como a Petrobras, ConocoPhillips, Syntroleum, Neste Oil, UOP/Eni (PEREZ-CISCEROS *et al.*, 2017). Esse processo permite a produção de combustíveis renováveis a preços competitivos, utilizando a infraestrutura de refino, transporte e armazenamento já existente. Além disso, os combustíveis gerados apresentam características *drop-in*, ou seja, possuem especificações compatíveis com combustíveis fósseis convencionais, podendo substituí-los sem a necessidade de modificações nos motores (ECOFYS, 2018; KARGBO *et al.*, 2021). Nos casos em que as unidades necessitam de modificações para implementar o coprocessamento, pode-se empregar o *retrofitting*, uma estratégia de investimento de baixo custo que possibilita a rápida implementação e entrega, com mínima interrupção na produção e menor risco associado à introdução de novas tecnologias (RUTZ *et al.*, 2020).

No Brasil, a Petrobras tem desenvolvido tecnologias de coprocessamento voltadas à produção de diesel renovável. O chamado “Diesel R”, introduzido inicialmente em testes com ônibus urbanos na cidade de Curitiba, foi lançado no mercado brasileiro em 2022, após os resultados positivos nos ensaios. Estima-se que, para cada litro com 5 % de conteúdo renovável no diesel, sejam evitadas emissões de aproximadamente 2,1 kg de CO₂ (PETROBRAS, 2023).

Em fevereiro de 2024, a Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Repar) obteve a certificação ISCC (*International Sustainability Carbon & Certification*) para produção e comercialização do Diesel R. Essa certificação analisa se toda a cadeia produtiva segue práticas ambientalmente responsáveis, em especial no que diz respeito à redução de gases do efeito estufa ao longo do ciclo de vida do produto (PETROBRAS, 2022). Além disso, o Diesel R atende as especificações previstas pela legislação brasileira para o diesel C (diesel coprocessado com matéria-prima de origem vegetal ou animal que atende as especificações do diesel S10 e que possui parcela renovável) de 2024, conforme estabelecido pela Resolução ANP N° 968, de 30 de abril de 2024, incluindo requisitos como teor de enxofre (C S10), número de cetano e massa específica (ANP, 2024).

2.4.2. Processo industrial

Diversas rotas de processos industriais são descritas na literatura, nas quais são avaliados diferentes tipos de gorduras animais e óleos vegetais, bem como diferentes correntes de cargas fósseis a serem coprocessadas e variados parâmetros operacionais, como proporção de carga renovável, temperatura, pressão e tipos de catalisadores.

Entre esses processos, destaca-se uma patente registrada pela Petrobras em 2009 e concedida em 2018, a qual descreve o coprocessamento em unidades de hidrotratamento utilizando um ou mais óleos provenientes de biomassas, em quaisquer proporções, desde que cadeias carbônicas contenham entre 12 e 18 átomos de carbono, representando pelo menos 70 % em massa. Devido à alta reatividade dos triglicerídeos e à elevada concentração de reagentes, a patente propõe a utilização de mais de um leito catalítico, com objetivo de evitar a desativação dos catalisadores e prolongar o tempo de operação da unidade (PETROBRAS, 2009).

Em unidades de hidrotratamento, óleo da biomassa previamente tratado é combinado com uma carga de petróleo proveniente de outra etapa do processo de refino, formando a carga final a ser processada. Em uma refinaria de petróleo, a carga geralmente destinada ao hidrotratamento apresenta uma faixa de destilação entre 140 e 500 °C, sendo preferencialmente composta por frações de querosene (150 – 330 °C) ou óleo diesel (190 – 480 °C) (PETROBRAS, 2009).

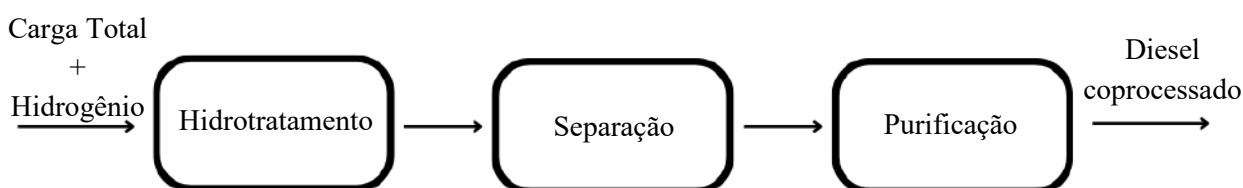
Na sequência, uma corrente de hidrogênio é misturada à carga do processo sendo aquecida e direcionada ao primeiro leito catalítico a uma temperatura entre 220 e 350 °C, sob pressão de 3 a 15 MPa e velocidade espacial entre 0,5 e 4 h⁻¹. O primeiro leito catalítico apresenta uma elevada seletividade para reações de hidrodesoxigenação, promovendo uma elevada produção de n-parafinas de cadeias com número par de átomos de carbono, baixa geração de gases CO e CO₂ e menor consumo de hidrogênio devido à redução de reações de metanação. Um segundo leito catalítico pode ser empregado utilizando parâmetros típicos de hidrotratamento de correntes de petróleo, garantindo a conversão dos compostos não reagidos no primeiro leito (PETROBRAS, 2009).

Os produtos líquidos resultantes do hidrotratamento são separados dos produtos gasosos e submetidos a etapas de purificação para remoção de gases dissolvidos. O produto obtido no hidrotratamento da fração renovável da carga consiste em n-parafinas com número par de átomos de carbono (PETROBRAS, 2009).

Diversas rotas visando o processo industrial são encontradas na literatura, nas quais são avaliados diferentes tipos de gorduras vegetais e óleos de origem animal, diferentes cargas de petróleos a serem coprocessadas, bem como variados parâmetros operacionais, como proporção de carga renovável, temperatura, pressão, tipo de catalisadores, entre outros. A Figura 2.3 apresenta um esquema simplificado de uma unidade de HDT utilizado no coprocessamento.

Figura 2.3: Esquema simplificado de uma unidade de HDT de coprocessamento.

Adaptado: BOYÁS *et al.* (2012).



2.4.3. Catalisadores

Os catalisadores desempenham um papel essencial no hidrotratamento com biomassa seja para a produção de diesel verde, seja para o coprocessamento. Devido ao menor consumo de hidrogênio e à menor perda de carbono, evitando a formação de CO, CO₂ e CH₄, a rota de HDO é preferida na seleção do catalisador.

Catalisadores à base de metais nobres, como platina, paládio e ródio apresentam elevada atividade catalítica e alta seletividade para reações de HDO (PRATAMA *et al.*, 2024). Entretanto, devido à baixa disponibilidade e o alto custo desses metais limitam sua aplicação em escala industrial. Além disso, esses catalisadores são mais adequados à produção a partir de cargas 100 % renováveis, uma vez que apresentam baixa tolerância à presença de compostos contendo enxofre e nitrogênio (COOPER *et al.*, 1993; VAN DEN BERG, 1993).

Como alternativa, são empregados catalisadores baseados em metais de transição, como níquel, molibdênio e cobalto, geralmente suportados em alumina (Al₂O₃). Esses catalisadores são usualmente empregados no hidrotratamento de cargas fósseis em refinarias de petróleo (BEZERGIANI *et al.*, 2013).

EGEBERG *et al.* (2011) conduziram experimentos em planta piloto para comparar as atividades de catalisadores do tipo CoMo e NiMo no coprocessamento de óleo de colza. Os resultados indicaram que, enquanto o catalisador do tipo NiMo manteve praticamente inalterada sua atividade, os catalisadores do tipo CoMo apresentaram severas reduções nas atividades de hidrodessulfurização e hidrodessnitrogenação. Essas inibições foram atribuídas à presença de

CO e CO₂, sendo que a remoção desses compostos restaurou a atividade catalítica. Resultados semelhantes foram obtidos por Pinheiro *et al.* (2013), que investigaram os efeitos das moléculas oxigenadas sobre o catalisador do tipo CoMo. O estudo demonstrou, adicionalmente, que o oxigênio proveniente das reações de HDO, não inibe a atividade desses catalisadores.

Outro estudo, realizado por Endisch *et al.* (2023), utilizou um catalisador do tipo NiMo, comparando sua atividade catalítica e eficiência na remoção de enxofre no coprocessamento com até 20 % de volume de óleo de Jatropha. Os resultados indicaram que, nas condições de experimentais (350 °C e LHSV de 2 h⁻¹), não houve mudança significativa na remoção de enxofre para 50 mg kg⁻¹.

3. Metodologia

3.1. Seleção dos óleos

A ampla disponibilidade de óleos vegetais e gorduras animais na natureza exige uma seleção criteriosa das matérias-primas mais relevantes para este estudo. Essa escolha foi baseada em publicações científicas, características de produção e disponibilidade em território brasileiro e mundial, bem como na análise de sustentabilidade por meio do ciclo de vida.

O Brasil é o maior produtor mundial grãos de soja e o terceiro maior produtor de óleo de soja (ZEFERINO *et al.*, 2023). Devido à sua importância no mercado mundial, o óleo de soja foi escolhido como uma das matérias-primas para o desenvolvimento da metodologia.

Por outro lado, o sebo animal apresenta um custo inferior ao dos óleos vegetais no mercado nacional e não compete com o mercado alimentício, por ser um subproduto da produção de carnes. Com uma produção significativa, estimada em cerca de 1,56 milhões de toneladas por ano de gordura bovina no Brasil (BARROS *et al.*, 2021) com projeção de aumento visto que no ano de 2024 produziu-se quase 12 milhões de toneladas de carne bovina (EMBRAPA, 2025), o sebo foi escolhido como outra matéria-prima para o estudo.

Nesse trabalho, foram consideradas três composições de matérias-primas a partir de óleos e gordura:

- 100 % de óleo de soja;
- 100 % de sebo animal;
- 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo animal.

As matérias-primas isoladas (100 %) foram avaliadas com o intuito de se verificar os limites de produção de cada rota. Escolheu-se a proporção 50% de cada considerando a mitigação das questões logísticas referentes ao uso das cargas isoladas: o óleo de soja em relação a competitividade com o mercado alimentício e o sebo em relação a menor disponibilidade dessa matéria-prima quando comparada ao óleo de soja.

Do ponto de vista reacional, foram avaliadas as seguintes combinações para cada base de cálculo das matérias-primas:

- 100 % de rota reacional via HDO;
- 100 % de rota reacional via DCO;

- 100 % de rota reacional DCO e 100 % de metanação;
- 50 % de rota reacional HDO e 50 % de rota reacional DCO e 100 % de metanação.

Para essas combinações, considerou-se a presença de catalisadores hipotéticos com seletividade máxima para cada uma das rotas avaliadas (ou seja, 100 % de seletividade). Além disso, foi incluído o cenário em que ocorre 100 % de metanação do CO₂ produzido pela rota de DCO, bem como um caso em que um catalisador hipotético será igualmente seletivo para ambas as rotas.

Para os cálculos, foram atribuídos valores de composição (teores) de ácidos graxos (% m/m – g/ 100g de matéria-prima renovável) baseados em informações disponibilizadas por fornecedores dentro dos valores de referência disponibilizados por da Silva & Souza (2013). A Tabela 3.1 apresenta a composição mássica do óleo de soja e o sebo bovino, com base nos ácidos graxos presentes em cada matéria-prima.

Tabela 3.1: Composição utilizada de ácidos graxos.

Número da estrutura	Estrutura	Composição de ácidos graxos (% m/m)			
		Óleo de soja		Sebo bovino	
		Referência*	Utilizado	Referência*	Utilizado
1	12:0	0	0	< 0,1	0
2	14:0	0	0	3,0-6,0	3,1
3	16:0	2,3-13,3	9	25-37	29,1
4	18:0	2,4-6	4,8	14-29	18,9
5	18:1	18-31	25	26-50	46,7
6	18:2	49-57	54,9	1-2,5	2,2
7	18:3	2-10	6,3	< 0,9	0
8	20:0	0	0	0	0

*Fonte: da Silva & Sousa (2013)

3.2. Cálculo estequiométrico do óleo

Para os cálculos estequiométricos, adotou-se como base de cálculo a massa de 100 gramas de carga renovável, sendo assim, a massa de produtos e subprodutos possui como unidade g/ 100 g de carga renovável. Considerou-se dados estequiométricos (em contra partida a dados cinéticos), pois em condições de hidrotratamento, a conversão de óleo vegetal é completa por ser um requisito para especificar o diesel C evitando quesitos relacionados a sua qualidade.

3.2.1. Massa molar do triglicerídeo

A estrutura do triglicerídeo foi descrita anteriormente na seção 2.1. O cálculo da massa molar do triglicerídeo considerou, em cada caso, os tipos de triglicerídeos presentes sendo as principais diferenças a extensão da cadeia de carbonos dos ácidos graxos (variando de 8 a 20 carbonos) e no número de insaturações presentes.

A massa molar de um ácido graxo é calculada de acordo com a equação 3.1.

$$MM_{AG} = 2 \times MM_O + n_C \times MM_C + 2 \times (n_C - 1) \times MM_H + 4 \times MM_H - 2 \times MM_H \times n_{Ins} \quad (3.1)$$

Em que:

MM_{AG} é a massa molar do ácido graxo;

MM_C é a massa molar de carbono;

MM_H é a massa molar do hidrogênio;

MM_O é a massa molar de oxigênio;

n_C é o número de carbonos do ácido graxo;

n_{Ins} é o número de insaturações.

A massa molar da cadeia de ligação de carbonos é determinada pela soma das massas molares dos carbonos e hidrogênios presentes na estrutura (Eq. 3.2).

$$MM_{Cadeia\ C} = 3 \times MM_C + 5 \times MM_H \quad (3.2)$$

Em que:

$MM_{Cadeia\ C}$ é a massa molar da cadeia de ligação de carbonos;

MM_C é a massa molar de carbono;

MM_H é a massa molar do hidrogênio.

A massa molar do triglicerídeo é determinada pela soma da massa molar dos três ácidos graxos iguais e da massa molar da cadeia carbônica de ligação, diminuído 3 hidrogênios previamente ligados aos oxigênios.

$$MM_{TG} = 3 \times MM_{AG} + MM_{Cadeia\ C} - 3 \times MM_H \quad (3.3)$$

Em que:

MM_{AG} é a massa molar do ácido graxo;

$MM_{Cadeia\ C}$ é a massa molar da cadeia;

MM_H é a massa molar do hidrogênio;

MM_{TG} é a massa molar do triglicerídeo.

O número de mols de triglicerídeo é calculado em função da massa de ácidos graxos e da massa molar do triglicerídeo de acordo com a Eq. 3.4:

$$n_{mols\ TG} = \frac{m_{AG}}{MM_{TG}} \quad (3.4)$$

Em que:

m_{AG} é a massa de ácidos graxos;

MM_{TG} é a massa molar do triglicerídeos;

$n_{mols\ TG}$ é o número de mols de triglicerídeos.

O número total de mols de triglicerídeos é obtido pelo somatório dos mols de cada triglicerídeos (Eq. 3.5).

$$n_{mols\ totais\ TG} = \sum_{i=n}^8 n_{mols\ TG} \quad (3.5)$$

Em que:

$n_{mols\ TG}$ é o número de mols de triglicerídeos;

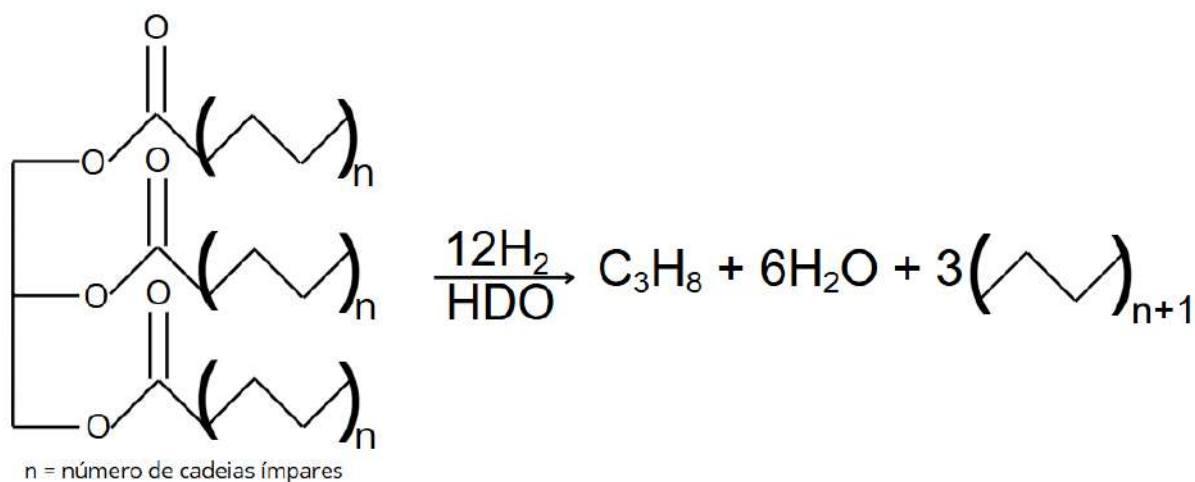
$n_{mols\ totais\ TG}$ é o número de mols totais de triglicerídeos;

n é número da estrutura do ácido graxo.

3.2.2. Cenário 100 % HDO

A figura 2.4 apresenta a estequiometria molar correspondente à rota HDO.

Figura 2.4: Rota reacional para hidrodesoxigenação. Adaptado: BOYÁS *et al.* (2012).



3.2.2.1. Massa de hidrocarbonetos

O cálculo da massa de hidrocarbonetos (Eq. 3.6) leva em conta a massa de ácidos graxos, a massa molar do triglicerídeos e a massa molar do hidrocarboneto multiplicado por três, visto que cada triglicerídeos gera três moléculas de hidrocarboneto.

$$m_{HC \text{ por triglicerídeo}} = \frac{m_{AG}}{MM_{TG}} \times (MM_{HC}) \times 3 \quad (3.6)$$

Em que:

m_{AG} é a massa de ácidos graxos;

$m_{HC \text{ por triglicerídeo}}$ é a massa de hidrocarbonetos produzidos por triglicerídeo;

MM_{HC} é a massa molar do hidrocarboneto;

MM_{TG} é a massa molar do triglicerídeo.

A massa total de hidrocarbonetos produzidos corresponde ao somatório das massas dos hidrocarbonetos de cada triglicerídeo (Eq. 3.7):

$$m_{total \text{ HC (HDO)}} = \sum_{i=n}^8 m_{HC \text{ por triglicerídeo}} \quad (3.7)$$

Em que:

$m_{HC \text{ por triglicerídeo}}$ é a massa produzida de hidrocarboneto por triglicerídeo;

$m_{\text{total HC (HDO)}}$ é a massa total de hidrocarbonetos produzidos via HDO;

n é número da estrutura do ácido graxo.

3.2.2.2. Propano

O cálculo da massa de propano (Eq. 3.8) considera a massa de ácidos graxos, a massa molar do triglicerídeo e a massa molar do propano. A proporção em número de mols é de 1 para 1.

$$m_{\text{propano por triglicerídeo}} = \frac{m_{AG}}{MM_{TG}} \times (MM_{\text{propano}}) \quad (3.8)$$

Em que:

m_{AG} é a massa de ácidos graxos;

$m_{\text{propano por triglicerídeo}}$ é a massa de propano produzido por triglicerídeo;

MM_{propano} é a massa molar do propano;

MM_{TG} é a massa molar do triglicerídeo.

A massa total de propano corresponde ao somatório das massas de propano produzidas por cada triglicerídeo de acordo com a Eq. 3.9:

$$m_{\text{total propano}} = \sum_{i=n}^8 m_{\text{propano por triglicerídeo}} \quad (3.9)$$

Em que:

$m_{\text{propano por triglicerídeo}}$ é a massa produzida de propano por triglicerídeo;

$m_{\text{total propano}}$ é a massa total de propano produzido;

n é número da estrutura do ácido graxo.

3.2.2.3. Água

O cálculo da massa de água (Eq. 3.10) considera a massa do ácido graxo, a massa molar do triglicerídeo e a massa molar da água, multiplicada por seis, conforme a proporção estequiométrica da reação.

$$m_{\text{água por triglicerídeo}} = \frac{m_{AG}}{MM_{TG}} \times (MM_{\text{água}}) \times 6 \quad (3.10)$$

Em que:

m_{AG} é a massa de ácidos graxos;

$m_{\text{água por triglicerídeo}}$ é a massa de água produzida por triglicerídeo;

$MM_{\text{Água}}$ é a massa molar da água;

MM_{TG} é a massa molar do triglicerídeo.

A quantidade de massa total de água corresponde ao somatório das massas de água produzidas por cada triglicerídeo, podendo ser calculada pela Eq. 3.11:

$$m_{\text{total água}} = \sum_{i=n}^8 m_{\text{água por triglicerídeo}} \quad (3.11)$$

Em que:

$m_{\text{água por triglicerídeo}}$ é a massa produzida de propano por triglicerídeo;

$m_{\text{total água}}$ é a massa total de propano produzido;

n é número da estrutura do ácido graxo.

3.2.2.4. Hidrogênio consumido

O consumo mássico de hidrogênio é determinado pela demanda em mols para cada produto produzido, respeitando a estequiometria da reação.

O consumo molar para cada hidrocarboneto produzido é igual a 3/2 multiplicado pela estequiometria com o triglicerídeo. Portanto, 9/2 de mols de H_2 são consumidos para a produção de três mols de hidrocarbonetos.

$$n_{\text{mols de } H_2 \text{ por 3 hidrocarbonetos (HDO)}} = \frac{9}{2} \quad (3.12)$$

Em que:

$n_{\text{mols } H_2 \text{ por 3 hidrocarbonetos (HDO)}}$ é o número de mols de H_2 consumidos por triglicerídeo para produzir os três hidrocarbonetos via HDO.

O consumo molar para cada propano produzido é igual a 3/2 dado a estequiometria ser 1 para 1.

$$n_{\text{mols de } H_2 \text{ por propano}} = \frac{3}{2} \quad (3.13)$$

Em que:

$n_{\text{mols H}_2 \text{ por propano}}$ é o número de mols de H_2 consumidos por triglicerídeo para produzir o propano.

O consumo molar de hidrogênio para cada água produzida é igual a 1. Pela estequiometria, 6 mols de água são produzidos no total, portanto o consumo molar de hidrogênio será igual a 6.

$$n_{\text{mols de H}_2 \text{ para água}} = 6 \quad (3.14)$$

Em que:

$n_{\text{mols H}_2 \text{ para água}}$ é o número de mols de H_2 consumidos por cada triglicerídeo para produzir água.

O consumo total de mols de H_2 desconsiderando as insaturações, é o somatório do consumo para a produção de hidrocarbonetos, propano e água.

$$n_{\text{mols de H}_2 \text{ sem insaturações (HDO)}} = \frac{9}{2} + \frac{3}{2} + 6 = 12 \quad (3.15)$$

Em que:

$n_{\text{mols de H}_2 \text{ sem insaturações (HDO)}}$ é o número de mols de H_2 totais consumidos por triglicerídeo sem considerar insaturações via HDO.

Cada insaturação demanda um mol de H_2 para ser desfeita. Como a proporção estequiométrica de ácidos graxos no triglicerídeo é igual a três, o número de mols de H_2 consumidos pelas insaturações será:

$$n_{\text{mols de H}_2 \text{ de insaturações}} = 3 \times n_{\text{Ins}} \quad (3.16)$$

Em que:

n_{Ins} é o número de insaturações.

$n_{\text{mols de H}_2 \text{ de insaturações}}$ é o número de mols de H_2 consumidos pelas insaturações por cada triglicerídeo.

O número de mols de H_2 consumidos por cada molécula de triglicerídeo é calculado considerando a massa do ácido graxo, a massa molar do triglicerídeo e o número de mols de H_2 consumidos pelo triglicerídeo, considerando possíveis insaturações:

$$n_{\text{mols de H}_2 \text{ por triglicerídeo (HDO)}} = \frac{m_{AG}}{MM_{TG}} \times (12 + 3 \times n_{\text{Ins}}) \quad (3.17)$$

Em que:

m_{AG} é a massa de ácidos graxos;

MM_{TG} é a massa molar do triglicerídeo;

n_{Ins} é o número de insaturações;

n_{mols} de H_2 por triglicerídeo (HDO) é o número de mols de H_2 totais consumidos por cada triglicerídeo via HDO.

A massa total de hidrogênio consumida é a soma de todos os mols de hidrogênio consumidos por cada triglicerídeo, multiplicado pela massa molar do H_2 .

$$m_{H_2 \text{ total (HDO)}} = \sum_{i=n}^8 n_{mols \text{ de } H_2 \text{ por triglicerídeo (HDO)}} \times MM_{H_2} \quad (3.18)$$

Em que:

$m_{H_2 \text{ total (HDO)}}$ é a massa total de H_2 consumida via HDO;

MM_{H_2} é a massa molar de H_2 ;

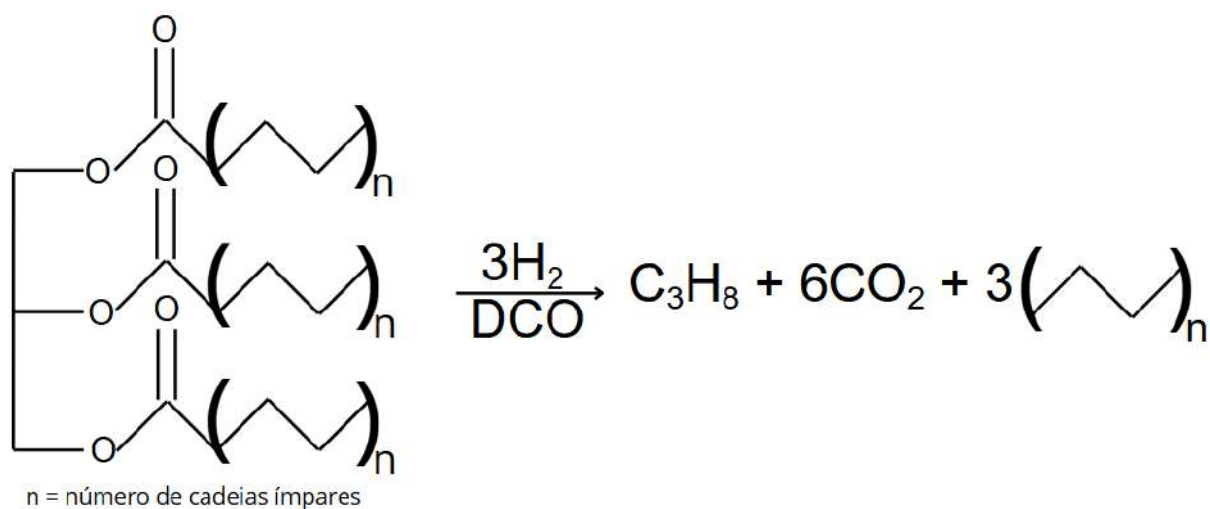
n é número da estrutura do ácido graxo;

n_{mols} de H_2 por triglicerídeo (HDO) é o número de mols de H_2 consumido por triglicerídeo via HDO.

3.2.3. Cenário 100 % DCO

A figura 2.5 apresenta a estequiometria molar correspondente à rota DCO.

Figura 2.5: Rota reacional para hidrodscarboxilação. Adaptado: BOYÁS *et al.* (2012).



Na rota de hidrodescarboxilação (DCO), são produzidos hidrocarbonetos de cadeia ímpar, propano e gás carbônico. Nesse caso, não ocorre produção de água.

3.2.3.1. Hidrocarbonetos

O cálculo da massa de hidrocarbonetos segue o mesmo procedimento apresentado anteriormente, nas Equações (3.6) e (3.7), pois a estequiometria molar é igual. Entretanto, o resultado é diferente visto que a rota DCO irá produzir hidrocarbonetos de cadeias ímpares (massa molar de hidrocarboneto diferente), em contra partida a rota HDO que produzirá hidrocarbonetos de cadeias pares.

3.2.3.2. Propano

Assim como a massa de hidrocarbonetos, o cálculo da massa de propano produzido também segue as mesmas nas Equações (3.8) e (3.9) visto que a estequiometria é igual.

3.2.3.3. Gás carbônico

A massa de gás carbônico produzido pela rota de hidrodescarboxilação é calculada considerando a composição do ácido graxo, a massa molar do triglicerídeo e a massa molar de gás carbônico levando em conta a estequiometria, onde três moléculas de CO₂ são produzidas por triglicerídeo.

$$m_{CO_2 \text{ por triglicerídeo}} = \frac{m_{AG}}{(MM_{TG})} \times (MM_{CO_2}) \times 3 \quad (3.19)$$

Em que:

m_{AG} é a composição de ácidos graxos;

$m_{CO_2 \text{ por triglicerídeo}}$ é a massa produzida de CO₂ por triglicerídeo;

MM_{CO_2} é a massa molar de gás carbônico;

MM_{TG} é a massa molar do triglicerídeo.

A massa total de gás carbônico produzida é igual ao somatório de toda massa produzida por cada triglicerídeo.

$$m_{total \ CO_2} = \sum_{i=n}^8 m_{CO_2 \text{ por triglicerídeo}} \quad (3.20)$$

Em que:

m_{CO_2} por triglicerídeo é a massa produzida de CO_2 por triglicerídeo;

$m_{\text{total CO}_2}$ é a massa total de CO_2 produzido;

n é número da estrutura do ácido graxo.

3.2.3.4. Hidrogênio consumido

O consumo de hidrogênio na rota hidrod Descarboxilação (DCO), assim como na rota reacional de HDO, é calculado com base nas reações de formação dos produtos, nas quais ocorre a adição de hidrogênio à estrutura molecular. Na rota DCO, tanto os hidrocarbonetos quanto o propano consomem hidrogênio, enquanto o gás carbônico não consome.

Para a rota de hidrod Descarboxilação, $1/2$ mols de H_2 são consumidos para a produção de 3 hidrocarbonetos.

$$n_{\text{mols de H}_2 \text{ por 3 hidrocarbonetos (DCO)}} = \frac{3}{2} \quad (3.21)$$

Em que:

$n_{\text{mols H}_2 \text{ por 3 hidrocarbonetos (DCO)}}$ é o número de mols de H_2 consumidos por triglicerídeo para produzir os três hidrocarbonetos via DCO.

O consumo molar de hidrogênio para a formação de cada molécula de propano também é igual a $3/2$ igual a equação (3.13) devido a mesma proporção estequiométrica.

O número total de mols de H_2 consumidos para a formação dos produtos da rota DCO, desconsiderando as insaturações é:

$$n_{\text{mols de H}_2 \text{ sem insaturações (DCO)}} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} = 3 \quad (3.22)$$

Em que:

$n_{\text{mols de H}_2 \text{ sem insaturações (DCO)}}$ é o número de mols de H_2 totais consumidos por triglicerídeo sem considerar insaturações via DCO.

O número total de mols de H_2 consumidos por triglicerídeo é igual a Equação 3.16 visto a estequiometria ser igual. O número de mols de H_2 consumidos por cada molécula de triglicerídeo é calculado com base na composição do ácido graxo, a massa molar do triglicerídeo e o número total de mols de H_2 consumidos pelo triglicerídeo, considerando as possíveis insaturações:

$$n_{\text{mols de H}_2 \text{ por triglicerídeo (DCO)}} = \frac{m_{AG}}{MM_{TG}} * (3 + 3 \times n_{Ins}) \quad (3.23)$$

Em que:

m_{AG} é a massa de ácidos graxos;

MM_{TG} é a massa molar do triglicerídeo;

n_{Ins} é o número de insaturações;

$n_{\text{mols de H}_2 \text{ por triglicerídeo (DCO)}}$ é o número de mols de H_2 consumido por triglicerídeo via DCO.

A massa total de hidrogênio consumida é obtida pelo somatório dos mols de hidrogênio consumidos por cada triglicerídeo, multiplicado pela massa molar do H_2 (Eq. 3.24).

$$m_{H_2 \text{ DCO}} = \sum_{i=n}^8 n_{\text{mols de H}_2 \text{ por triglicerídeo (DCO)}} \times MM_{H_2} \quad (3.24)$$

Em que:

$m_{H_2 \text{ DCO}}$ é a massa de H_2 consumida via DCO;

MM_{H_2} é a massa molar de hidrogênio.

n é número da estrutura do ácido graxo;

$n_{\text{mols de H}_2 \text{ por triglicerídeo (DCO)}}$ é o número de mols de H_2 consumido por triglicerídeo via DCO.

3.2.4. Cenário 100 % DCO e 100 % metanação

Para o estudo de caso com 100 % de rota reacional de DCO e 100 % metanação, as formações de parafinas, propano e CO_2 é igual ao demonstrado no item 3.2.3. Nesse cenário, as únicas diferenças serão entre a produção de metano, produção de água e consumo de hidrogênio.

3.2.4.1. Metano

O metano produzido deriva integralmente do gás carbônico a partir da reação de deslocamento de vapor d'água e de metanação. Como cada mol de gás carbônico gera 1 mol de metano, o cálculo da massa total de metano produzido baseia-se na massa total de gás carbônico

gerado, conforme a Equação 3.20, e nas respectivas massas molares do gás carbônico e do metano:

$$m_{total\ CH_4} = \frac{m_{total\ CO_2}}{MM_{CO_2}} \times (MM_{CH_4}) \quad (3.25)$$

Em que:

$m_{total\ CH_4}$ é a massa total de metano produzido;

$m_{total\ CO_2}$ é a massa total de CO_2 ;

MM_{CH_4} é a massa molar do metano;

MM_{CO_2} é a massa molar do gás carbônico.

3.2.4.2. Água

A água é produzida a partir das reações de deslocamento de vapor d'água e de metanação. De acordo com a estequiometria, cada mol de gás carbônico submetido ao processo de metanação completo gera dois mols de água. Portanto, a massa total de água produzida é calculada com base na massa total de gás carbônico (conforme a Equação 3.20), na massa molar do gás carbônico, na massa molar de água e na proporção estequiométrica:

$$m_{total\ H_2O\ metanação} = \frac{m_{total\ CO_2}}{MM_{CO_2}} \times (MM_{H_2O}) \times 2 \quad (3.26)$$

Em que:

$m_{total\ CO_2}$ é a massa total de CO_2 ;

$m_{total\ H_2O\ metanação}$ é a massa total de água produzida na metanação;

MM_{CO_2} é a massa molar do gás carbônico;

MM_{H_2O} é a massa molar da água.

3.2.4.3. Hidrogênio consumido

O consumo de hidrogênio para este cenário considera os valores obtidos pelas Equações 3.23 e 3.18, além do hidrogênio requerido para a produção de metano.

Para a metanação, utiliza-se o gás carbônico como base de cálculo, sendo que estequiometricamente, 1 mol de gás carbônico consome 4 mols de H_2 para a geração de 1 mol

de CH₄ e 2 mols de H₂O. Assim, a massa de hidrogênio consumida no processo de metanação é dada por:

$$m_{H_2 \text{ metanação}} = \frac{m_{total \text{ CO}_2}}{MM_{CO_2}} \times (MM_{H_2}) \times 4 \quad (3.27)$$

Em que:

$m_{H_2 \text{ metanação}}$ é a massa de H₂ consumida na metanação;

$m_{total \text{ CO}_2}$ é a massa total de CO₂;

MM_{CO_2} é a massa molar do gás carbônico;

MM_{H_2} é a massa molar do gás hidrogênio.

O consumo total de hidrogênio em massa, portanto, pode ser expresso como:

$$m_{total \text{ de H}_2 \text{ DCO} + \text{metanação}} = m_{H_2 \text{ DCO}} + m_{H_2 \text{ metanação}} \quad (3.28)$$

Em que:

$m_{H_2 \text{ DCO}}$ é a massa de H₂ consumida via DCO;

$m_{H_2 \text{ metanação}}$ é a massa de H₂ consumida na metanação;

$m_{total \text{ de H}_2 \text{ DCO} + \text{metanação}}$ é a massa total de H₂ consumida via DCO e 100 % de metanação

3.2.5. Cenário 50 % HDO e 50 % DCO e 100 % metanação

3.2.5.1. Hidrocarbonetos

A massa de hidrocarbonetos produzida no cenário de 50 % por HDO e 50 % por DCO, com 100 % de metanação, é calculada utilizando uma média ponderada baseada na contribuição percentual de cada rota. Neste trabalho, foram adotados percentuais de 50 % para HDO e 50 % para DCO com 100 % de metanação, com o objetivo de simular o uso de um catalisador hipotético igualmente seletivo para ambas as rotas.

$$m_{HC \text{ 50/50}} = m_{HC \text{ HDO}} \times \%HDO + m_{HC \text{ DCO}} \times \%DCO \quad (3.29)$$

Em que:

$m_{HC \text{ 50/50}}$ é a massa de subprodutos gerada via 50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação

$m_{HC \text{ HDO}}$ é a massa de subprodutos gerada via rota HDO;

% HDO é o percentual de contribuição da rota HDO;

$m_{HC\ DCO}$ é a massa de subprodutos gerada pela rota DCO com 100 % metanação;

% DCO é o percentual de contribuição da rota DCO com 100 % de metanação.

3.2.5.2. Subprodutos

Os subprodutos para o cenário com 50 % de HDO, 50 % DCO e 100 % metanação também são calculados utilizando a média ponderada, conforme a contribuição percentual de cada rota:

$$m_{subproduto\ 50/50} = m_{subprodutos\ HDO} \times \%HDO + m_{subprodutos\ DCO} \times \%DCO \quad (3.30)$$

Em que:

$m_{subprodutos\ 50/50}$ é a massa de subprodutos gerada via 50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação

$m_{subprodutos\ HDO}$ é a massa de subprodutos gerada via rota HDO;

% HDO é o percentual de contribuição da rota HDO;

$m_{subprodutos\ DCO}$ é a massa de subprodutos gerada pela rota DCO com 100 % metanação;

% DCO é o percentual de contribuição da rota DCO com 100 % de metanação.

É válido citar que os subprodutos exclusivos de cada rota, como água produzida apenas pela HDO, e o metano, gerado apenas pela DCO com 100 % de metanação, são considerados com massa igual a zero na rota em que não ocorrem.

3.2.5.3. Consumo de H_2

De forma análoga aos dois cálculos anteriores, o consumo de H_2 é determinado a partir de uma média ponderada entre as duas rotas consideradas:

$$m_{H_2\ 50/50} = m_{H_2\ total\ (HDO)} \times \%HDO + m_{total\ de\ H_2\ DCO + metanação} \times \%DCO \quad (3.31)$$

Em que:

$m_{H_2\ 50/50}$ é a massa total de H_2 consumida via HDO;

$m_{H_2\ total\ (HDO)}$ é a massa total de H_2 consumida via HDO;

% HDO é o percentual de contribuição da rota HDO;

$m_{total\ de\ H_2\ DCO + metanação}$ é a massa total de H_2 consumida via DCO e 100 % de metanação;

% DCO é o percentual de contribuição da rota DCO com 100 % de metanação.

3.3. Carga de petróleo

Selecionou-se três cargas fósseis provenientes do refino diferenciando-se suas composições e severidades (condições operacionais de processamento). A severidade de um processo de hidrotratamento depende de vários parâmetros operacionais além da composição da carga, tais como temperatura, pressão e velocidade espacial (LHSV). Os parâmetros adotados para cada carga, bem como o respectivo consumo de hidrogênio, estão descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições operacionais e consumo de hidrogênio considerados no hidrotratamento de cada carga fóssil.

Parâmetro	Carga 1	Carga 2	Carga 3
Temperatura (°C)	350	350	340
Pressão (psi)	853	1138	1422
LHSV (h ⁻¹)	1,5	1,0	0,6
Severidade	Baixa	Média	Alta
Consumo de hidrogênio (g/ 100 g de carga fóssil)	0,56	1,18	1,42

Para as cargas utilizadas, a temperatura foi mantida constante nos casos de baixa e média severidade, sendo reduzida no caso de alta severidade. A temperatura é um dos principais parâmetros de controle operacional devido à estabilidade térmica dos compostos presentes. O controle da temperatura tem como objetivo evitar o craqueamento de parafinas e a formação de coque. Em razão disso, outros parâmetros operacionais, como a pressão e a velocidade espacial (LHSV), são ajustados a fim de compensar a severidade do processo. A presença de maior quantidade de compostos com maior peso molecular demanda um grau mais elevado de severidade para garantir que os produtos estejam dentro das especificações técnicas, o que, consequentemente, implica em um maior consumo de hidrogênio.

3.4. Consumo de H₂ no coprocessamento

O cálculo do consumo mássico de H₂ no coprocessamento é realizado considerando a soma das massas totais de hidrogênio consumidas por cada componente da mistura. Esse cálculo leva em conta o consumo proveniente da carga fóssil, ponderado pelo seu percentual na mistura, e da carga renovável, também ponderado pelo seu respectivo percentual.

$$m_{H_2 \text{ coprocessamento}} = m_{H_2 \text{ fóssil}} \times \% \text{ fóssil} + m_{H_2 \text{ renovável}} \times \% \text{ renovável} \quad (3.32)$$

Em que:

$m_{H_2 \text{ coprocessamento}}$ é a massa total de H₂ consumida no coprocessamento;

$m_{H_2 \text{ fóssil}}$ é a massa total de H₂ consumida pela carga fóssil;

$m_{H_2 \text{ renovável}}$ é a massa total de H₂ consumida pela carga renovável;

% fóssil é o percentual fóssil na carga (kg/ 100 kg carga total);

% renovável é o percentual renovável na carga (kg/ 100 kg carga total).

3.5. Escalonamento

A partir do cálculo do consumo de hidrogênio no coprocessamento para uma carga total (fóssil + renovável) de 100 g (seção 3.4), é possível escalonar o consumo mássico e custo teórico de hidrogênio para uma unidade industrial em operação (em kg). Para isso, considerou-se o Plano Estratégico 2050 da Petrobras (2025), que apresenta dados sobre a capacidade instalada de produção de diesel por coprocessamento no Brasil. De acordo com o plano, a capacidade total instalada é de 63 mil barris por dia, distribuída entre 5 refinarias que tem o potencial de utilizar o coprocessamento com uma proporção de 5 % de conteúdo renovável em suas cargas. A Tabela 3.3 apresenta os dados referentes à capacidade instalada de produção de diesel por coprocessamento em cada uma das refinarias.

Tabela 3.3: Capacidade instalada de produção de diesel por coprocessamento nas refinarias da Petrobras.

Adaptado: PETROBRAS (2025).

Refinaria	Percentual sobre o total	Produção em barris por dia
REDUC	10 %	6300
REGAP	21%	13230
REPAR	46%	28980
REPLAN	9%	5670
RPBC	14%	8820

O valor de 63 mil barris por dia refere-se somente à produção de diesel coprocessado, não considerando os subprodutos derivados da fração renovável nem a remoção de contaminantes provenientes da carga fóssil. Para se determinar a massa total de carga utilizada, precisa-se calcular a massa de diesel (em kg) gerada a partir da carga fóssil e coprocessada, utilizando os fatores de conversão apropriados. Os fatores de conversão considerados foram de 0,84 kg/L para a densidade média do diesel e o volume de 1 barril equivalente a 0,158997 m³, conforme dados disponibilizados pela ANP (2019). Com a massa de diesel hidrotratado total previamente calculada, foi possível determinar a fração e diesel proveniente de cada componente da carga, considerando 5 % de conteúdo renovável, conforme as Equações 3.33 e 3.34:

$$m_{\text{diesel coprocessado-fóssil}} = \% \text{ fóssil} \times m_{\text{diesel total}} \quad (3.33)$$

$$m_{\text{diesel coprocessado-renovável}} = \% \text{ renovável} \times m_{\text{diesel total}} \quad (3.34)$$

Em que:

$m_{\text{diesel coprocessado - fóssil}}$ é a massa total de diesel coprocessado proveniente de carga fóssil;

$m_{\text{diesel coprocessado - renovável}}$ é a massa total de diesel coprocessado proveniente de carga renovável;

$m_{\text{diesel total}}$ é a massa total de diesel coprocessado;

% fóssil é o percentual de carga fóssil na carga total (kg/ 100 kg carga total);

% renovável é o percentual de carga renovável na carga total (kg/ 100 kg carga total).

A massa da carga renovável pode ser calculada a partir da massa de diesel gerada pela fração renovável, com base na massa de hidrocarbonetos obtida nos cálculos teóricos anteriores.

Para o escalonamento, optou-se por utilizar o cenário composto por 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo, devido a limitar o uso de uma matéria-prima que compete com o mercado alimentício (soja) ao mesmo que tempo não se torna dependente da aplicação do sebo que é uma matéria-prima cuja produção é significativamente menor. Além de adotar uma rota reacional composta por 50 % de HDO e 50 % de DCO, assumindo 100 % de metanação, por ser um caso que se aproxima mais das condições industriais, considerando o emprego de catalisadores tradicionais de HDT e não a utilização de catalisadores específicos, altamente seletivos para as reações de HDO (BEZERGIANNI *et al.*, 2013).

$$m_{\text{carga renovável}} = \frac{m_{\text{diesel coprocessado- renovável}}}{\frac{m_{\text{HC 50/50}}}{m_{\text{renovável- diesel verde}}}} \quad (3.35)$$

Em que:

$m_{\text{carga renovável}}$ é a massa total de carga renovável;

$m_{\text{diesel coprocessado - renovável}}$ é a massa total de diesel coprocessado proveniente de carga renovável;

$m_{\text{HC 50/50}}$ é a massa total (g) de hidrocarboneto produzido via 50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação (Equação 3.31);

$m_{\text{renovável - diesel verde}}$ é a massa (g) de matéria-prima renovável utilizada para o cálculo de $m_{\text{HC 50/50}}$ conforme as seções 3.22, 3.23 e 3.24. Para este trabalho, utilizou-se 100 g de matéria-prima renovável.

Sabendo-se que a massa de carga renovável corresponde a 5 % da massa total de carga, em kg, de acordo com a Equação 3.34:

$$m_{\text{carga total}} = \frac{m_{\text{carga renovável}} \times 100}{5} \quad (3.36)$$

Em que:

$m_{\text{carga renovável}}$ é a massa total de carga renovável;

$m_{\text{carga total}}$ é a massa total de carga.

Além disso, é possível calcular o consumo de hidrogênio pelas refinarias de acordo com as condições operacionais definidas, conforme a Equação 3.35. O caso para a carga fóssil

escolhido é o referente a alta severidade (tópico 3.3) cujo consumo é igual a 0,0142 kg/kg de carga fóssil.

$$m_{H_2 \text{ coprocessamento}} = m_{\text{carga total}} \times (0,0142 \times 95 \% + m_{H_2 \text{ 50/50}} \times 5 \%) \quad (3.37)$$

Em que:

$m_{\text{carga total}}$ é a massa total de carga;

$m_{H_2 \text{ coprocessamento}}$ é a massa de hidrogênio consumida com coprocessamento;

$m_{H_2 \text{ 50/50}}$ é a massa de hidrogênio consumido via cenário 50 % HDO e 50 % DCO e 100 % metanação;

Para se comparar o consumo de hidrogênio para o processamento exclusivo da carga fóssil, utilizando-se a seguinte equação:

$$m_{H_2 \text{ somente fóssil}} = m_{\text{carga total}} \times 0,0142 \quad (3.38)$$

Em que:

$m_{\text{carga total}}$ é a massa total de carga;

$m_{H_2 \text{ somente fóssil}}$ é a massa de hidrogênio consumida somente pela carga fóssil.

A comparação entre os consumos foi determinada tanto em valores absolutos quanto percentuais, conforme apresentado nas equações 3.37 e 3.38:

$$\text{Variação (kg)} = m_{H_2 \text{ coprocessamento}} - m_{H_2 \text{ somente fóssil}} \quad (3.39)$$

$$\text{Variação (\%)} = \frac{m_{H_2 \text{ coprocessamento}}}{m_{H_2 \text{ somente fóssil}}} - 1 \quad (3.40)$$

Em que:

$m_{H_2 \text{ coprocessamento}}$ é a massa de hidrogênio consumida com coprocessamento;

$m_{H_2 \text{ somente fóssil}}$ é a massa de hidrogênio consumida somente pela carga fóssil.

Considerando o cálculo preliminar do custo associado ao consumo de hidrogênio no coprocessamento, adotou-se o valor de 2 USD/kg, considerando a produção de hidrogênio por reforma a vapor com captura e armazenamento de carbono (CCUS), conforme dados da EPE (2022). Custos adicionais, como os associados às matérias-primas renováveis ou a possíveis adaptações das unidades industriais não foram considerados neste cálculo.

$$\text{Custo}_{H_2 \text{ coprocessamento}} = m_{H_2 \text{ coprocessamento}} \times 2 \quad (3.41)$$

Em que:

$Custo_{H_2 \text{ coprocessamento}}$ é o custo de hidrogênio consumido com coprocessamento;

$m_{H_2 \text{ coprocessamento}}$ é a massa de hidrogênio consumida com coprocessamento.

Além do cálculo do custo para o coprocessamento, foi também estimado o custo correspondente ao processamento exclusivo da carga fóssil.

$$Custo_{H_2 \text{ somente fóssil}} = m_{H_2 \text{ somente fóssil}} \times 2 \quad (3.42)$$

Em que:

$Custo_{H_2 \text{ somente fóssil}}$ é o custo de hidrogênio consumida somente pela carga fóssil;

$m_{H_2 \text{ somente fóssil}}$ é a massa de hidrogênio consumida somente pela carga fóssil.

A comparação entre os custos foi realizada levando em consideração os valores absolutos associados a cada tipo de carga, conforme demonstrado na Equação 3.41. A variação de custo é idêntica à variação de massa, uma vez que o custo de produção de hidrogênio é o mesmo tanto para o coprocessamento quanto para o processamento exclusivo da carga fóssil. Dessa forma, o resultado obtido para a variação de custo corresponde ao valor calculado pela Equação 3.38.

$$Variação (USD/kg) = Custo_{H_2 \text{ coprocessamento}} - Custo_{H_2 \text{ somente fóssil}} \quad (3.43)$$

Em que:

$Custo_{H_2 \text{ coprocessamento}}$ é o custo de hidrogênio consumido com coprocessamento;

$Custo_{H_2 \text{ somente fóssil}}$ é o custo de hidrogênio consumida somente pela carga fóssil.

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise de diesel verde

Os resultados para a seção 4.1 utilizam como base de cálculo 100 g de matéria-prima renovável utilizada. Essa base de cálculo, além de explicitar os resultados em gramas, pode ser utilizado com um fator percentual, ou seja, o resultado obtido será o equivalente percentual para quaisquer valores em massa de matérias-primas renováveis.

4.1.1. 100 % óleo de soja

Os resultados referentes à produção mássica de hidrocarbonetos e subprodutos obtidos a partir da aplicação da metodologia no cenário com 100 % de óleo de soja estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Rotas reacionais e respectivas produções mássicas de hidrocarbonetos e subprodutos para 100 % óleo de soja.

Rota Reacional	Produção mássica (g/ 100 g de matéria-prima renovável)				
	Hidrocarbonetos	Propano	Água	CO ₂	CH ₄
100 % HDO	86,38	5,04	12,38	-	-
100 % DCO com 0 % de metanação	81,57	5,04	-	15,13	-
100 % DCO com 100 % de metanação	81,57	5,04	12,38	-	5,5
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	83,98	5,04	12,38	-	2,75

Observa-se que a produção mássica de hidrocarbonetos é maior na rota de HDO, uma vez que não há perda do carbono na estrutura dos compostos formados, diferentemente do que ocorre na rota de DCO. A quantidade de propano produzida é constante e independe da rota utilizada. A Tabela 4.1 também evidencia a formação dos demais subprodutos característicos de cada rota, como a grande quantidade de água formada exclusivamente na rota HDO e a produção de 5,5 gramas de metano na rota DCO, considerando 100 % de metanação. Além disso, observa-se que a produção de água é igual para rota 100 % HDO e 100 % DCO com 100

% de metanação. Os resultados obtidos para cada estudo de caso, incluindo o consumo mássico de hidrogênio em cada rota reacional para 100 g de carga, estão explicitados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Consumo de hidrogênio em cada rota reacional para 100 % óleo de soja.

Rota Reacional	Consumo mássico H ₂ (g/ 100 g de matéria-prima renovável)
100 % HDO	3,81
100 % DCO com 0 % de metanação	1,74
100 % DCO com 100 % de metanação	4,50
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	4,16

Os dados demonstram que a rota de hidrod Descarboxilação, quando desconsiderada a metanação do dióxido de carbono gerado, apresenta um consumo de hidrogênio aproximadamente 2,2 vezes menor em relação à rota 100 % HDO. Esse cenário, por outro lado, não é viável nas condições operacionais do reator utilizado, uma vez que a metanação do CO₂ é inevitável. A ocorrência dessa reação representa uma limitação significativa para a rota DCO, visto que o consumo de hidrogênio atinge cerca de 2,76 gramas apenas para essa etapa, valor superior, inclusive, à produção obtida na rota de DCO sem metanação.

A partir dos resultados obtidos no terceiro cenário, no qual a metanação ocorre de forma integral, observa-se que o consumo de hidrogênio é aproximadamente 1,18 vezes maior do que na rota 100 % HDO. Portanto, conclui-se que a operação em condições próximas às da rota HDO é mais vantajosa, tanto pelo menor consumo de hidrogênio, quanto pela preservação do carbono na forma de hidrocarbonetos, evitando sua conversão em CH₄.

4.1.2. 100 % sebo

Os resultados referentes à produção mássica de hidrocarbonetos e subprodutos obtidos através do emprego da metodologia no cenário com 100 % de sebo estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Rotas reacionais e respectivas produções mássicas de hidrocarbonetos e subprodutos para 100 % de sebo.

Rota Reacional	Produção mássica (g/ 100 g de matéria-prima renovável)				
	Hidrocarbonetos	Propano	Água	CO ₂	CH ₄
100 % HDO	85,38	5,15	12,63	-	-
100 % DCO com 0 % de metanação	80,46	5,15	-	15,44	-
100 % DCO com 100 % de metanação	80,46	5,15	12,63	-	5,61
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	82,92	5,15	12,63	-	2,81

Assim como observado no caso anterior, verifica-se uma maior produção mássica de hidrocarbonetos para a rota com maior percentual HDO. Ao comparar os valores obtidos, constata-se que a produção mássica de hidrocarbonetos é superior no caso com 100 % de óleo de soja, em relação ao cenário com 100 % de sebo. Isso ocorre devido à composição dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos: o óleo de soja possui, em maior proporção, cadeias com 18 átomos de carbonos, enquanto o sebo possui, predominantemente, cadeias com 16 átomos de carbono.

Outro ponto importante é que, devido ao maior teor de cadeias de menor comprimento, uma quantidade maior de moléculas de triglicerídeos (em número de mols) é necessária para compor 100 gramas do sebo. Consequentemente, uma maior quantidade de subprodutos é gerada, em comparação ao emprego de 100 % de óleo de soja.

O consumo de hidrogênio para cada rota reacional utilizando 100 % de sebo está apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional para 100 % sebo.

Rota Reacional	Consumo mássico H ₂ (g/ 100 g de matéria-prima renovável)
100 % HDO	3,15
100 % DCO com 0 % de metanação	1,05
100 % DCO com 100 % de metanação	3,86
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	3,51

Observa-se que o consumo de hidrogênio no caso de utilização de 100 % de sebo bovino é inferior em todos os cenários, quando comparado ao consumo obtido com o uso de óleo de soja. Assim como na produção mássica, esse menor consumo de hidrogênio também está associado à composição de ácidos graxos presentes no óleo, isso porque o sebo possui maiores teores de ácidos graxos com menor grau de insaturação. Por consequência, a menor quantidade de ligações duplas resulta em uma menor demanda de hidrogênio para a hidrogenação dessas insaturações. Para fins comparativos, os teores utilizados neste estudo indicam que o sebo apresenta para cadeias de ácido graxo com 18 átomos de carbono, 46,7 % com uma insaturação, 2,2 % com duas insaturações e 0 % com três insaturações. Em contrapartida, o óleo de soja possui 25 %, 54,9 % e 6,3 %, respectivamente, para uma, duas e três insaturações em cadeias com 18 átomos de carbono.

4.1.3. 50 % óleo de soja e 50 % sebo

A produção de hidrocarbonetos e subprodutos referente ao caso em que se utiliza uma mistura contendo 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo está apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Rotas reacionais e respectivas produção mássicas de hidrocarbonetos e subprodutos para 50 % óleo de soja e 50 % sebo.

Rota Reacional	Produção mássica (g/ 100 g de matéria-prima renovável)				
	Hidrocarbonetos	Propano	Água	CO ₂	CH ₄
100 % HDO	85,88	5,1	12,51	-	-
100 % DCO com 0 % de metanação	81,02	5,1	-	15,29	-
100 % DCO com 100 % de metanação	81,02	5,1	12,51	-	5,56
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	83,44	5,1	12,51	-	2,78

Por se tratar de uma proporção intermediária entre os dois casos anteriores, todos os valores de produção mássica, tanto de hidrocarbonetos quanto de subprodutos, situam-se entre os obtidos para 100 % de óleo de soja e 100 % de sebo. Analogamente, o consumo de hidrogênio também apresenta um valor intermediário entre os dois cenários, conforme demonstrado na Tabela 4.6. Este caso é importante para a análise do uso conjunto de diferentes matérias-primas renováveis no coprocessamento, visando a modelagem de outros parâmetros além do consumo de hidrogênio.

Tabela 4.6: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional para 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo.

Rota Reacional	Consumo mássico H ₂ (g/ 100 g de matéria-prima renovável)
100 % HDO	3,48
100 % DCO com 0 % de metanação	1,40
100 % DCO com 100 % de metanação	4,18
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	3,84

4.2. Análise do coprocessamento

4.2.1. 100 % óleo de soja

A partir do cálculo do consumo mássico de hidrogênio considerando somente a produção de diesel verde (ou seja, utilizando apenas matéria-prima renovável), foi possível calcular o consumo para o coprocessamento com adição de 5, 10, 15 e 20 % de óleo de soja a cada carga. A Tabela 4.7 representa os resultados para a carga 1 que possui menor severidade e menor consumo de hidrogênio.

Tabela 4.7: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando óleo de soja e diferentes proporções de óleo de soja na carga 1.

Rota Reacional	Consumo mássico diesel fóssil (g/ 100 g de carga fóssil)	Consumo de hidrogênio (g/ 100 g de matéria-prima renovável) para cada percentual renovável			
		5 %	10 %	15 %	20 %
100 % HDO	0,56	0,72	0,89	1,05	1,21
100 % DCO com 0 % de metanação	0,56	0,62	0,68	0,74	0,80
100 % DCO com 100 % de metanação	0,56	0,76	0,95	1,15	1,35
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	0,56	0,74	0,92	1,10	1,28

A Tabela 4.8 apresenta os dados de consumo de hidrogênio para a carga 2 que possui severidade e consumo de hidrogênio intermediários.

Tabela 4.8: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando óleo de soja e diferentes proporções de óleo de soja na carga 2.

Rota Reacional	Consumo mássico diesel fóssil (g/ 100 g de carga fóssil)	Consumo de hidrogênio (g/ 100 g de matéria-prima renovável) para cada percentual renovável			
		5 %	10 %	15 %	5 %
100 % HDO	1,18	1,31	1,44	1,57	1,71
100 % DCO com 0 % de metanação	1,18	1,21	1,24	1,26	1,29
100 % DCO com 100 % de metanação	1,18	1,35	1,51	1,68	1,84
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	1,18	1,33	1,48	1,63	1,78

A Tabela 4.9 apresenta o consumo de hidrogênio para a carga 3 que possui severidade e consumo de hidrogênio mais elevados.

Tabela 4.9: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando óleo de soja e diferentes proporções de óleo de soja na carga 3.

Rota Reacional	Consumo mássico diesel fóssil (g/ 100 g de carga fóssil)	Consumo de hidrogênio (g/ 100 g de matéria-prima renovável) para cada percentual renovável			
		5 %	10 %	15 %	5 %
100 % HDO	1,42	1,54	1,66	1,78	1,90
100 % DCO com 0 % de metanação	1,42	1,44	1,45	1,47	1,48
100 % DCO com 100 % de metanação	1,42	1,57	1,73	1,88	2,04
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	1,42	1,56	1,69	1,83	1,97

Observa-se que o consumo de hidrogênio para matérias-primas renováveis é quase sempre superior ao das cargas fósseis utilizadas no estudo de caso. Por isso, geralmente, quanto

maior o percentual de conteúdo renovável na carga fóssil maior será a demanda por hidrogênio. O consumo de hidrogênio no coprocessamento, quando comparado ao consumo obtido exclusivamente com cargas fósseis através das rotas de HDO e DCO com 100 % metanação com 5 % de matéria-prima renovável e somente óleo de soja, apresenta aumento de 0,16 g (29 %) para via HDO e 0,20 g (35,2 %) via DCO e 100 % de metanação para a carga 1, 0,13 g (11,1 %) via HDO e 0,17 g (14,1 %) via DCO com 100 % de metanação para a carga 2 e 0,12 g (8,4 %) via HDO e 0,14 g (9,6 %) via DCO com 100 % de metanação. Cargas com maior proporção de matéria-prima renovável apresentam, conseqüentemente, consumos de hidrogênio mássico e percentuais ainda mais elevados.

É válido citar que o consumo adicional de hidrogênio é limitado pela capacidade de produção das unidades de geração de hidrogênio. Além disso, o coprocessamento também depende das capacidades em utilização das unidades de HDT visto que a redução percentual do processamento de cargas fósseis nas unidades de HDT impactam diretamente no refino

4.2.2. 100 % sebo

O consumo de hidrogênio para o caso de 100 % de sebo e carga 1 está apresentado na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando sebo e diferentes proporções na carga 1.

Rota Reacional	Consumo mássico diesel fóssil (g/ 100 g de carga fóssil)	Consumo de hidrogênio (g/ 100 g de matéria-prima renovável) para cada percentual renovável			
		5 %	10 %	15 %	5 %
100 % HDO	0,56	0,69	0,82	0,95	1,08
100 % DCO com 0 % de metanação	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
100 % DCO com 100 % de metanação	0,56	0,73	0,89	1,06	1,22
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	0,56	0,71	0,86	1,00	1,15

Para a carga 2, os dados de consumo de hidrogênio estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando sebo e diferentes proporções na carga 2.

Rota Reacional	Consumo mássico diesel fóssil (g/ 100 g de carga fóssil)	Consumo de hidrogênio (g/ 100 g de matéria-prima renovável) para cada percentual renovável			
		5 %	10 %	15 %	5 %
100 % HDO	1,18	1,28	1,38	1,48	1,57
100 % DCO com 0 % de metanação	1,18	1,17	1,17	1,16	1,15
100 % DCO com 100 % de metanação	1,18	1,31	1,45	1,58	1,72
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	1,18	1,30	1,41	1,53	1,65

A Tabela 4.12 apresenta o consumo de hidrogênio para a carga 3.

Tabela 4.12: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando sebo e diferentes proporções na carga 3.

Rota Reacional	Consumo mássico diesel fóssil (g/ 100 g de carga fóssil)	Consumo de hidrogênio (g/ 100 g de matéria-prima renovável) para cada percentual renovável			
		5 %	10 %	15 %	5 %
100 % HDO	1,42	1,51	1,59	1,68	1,77
100 % DCO com 0 % de metanação	1,42	1,40	1,38	1,36	1,35
100 % DCO com 100 % de metanação	1,42	1,54	1,66	1,79	1,91
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	1,42	1,52	1,63	1,73	1,84

Para o uso somente de óleo de sebo com percentual de 5 % na carga total, o aumento foi de 0,13 g (23,1 %) via HDO e 0,17 g (29,5 %) via DCO com 100 % de metanação para a carga 1. A carga 2 possui aumento de 0,10 g (8,3 %) via HDO e 0,13 g (11,4 %) via DCO com 100 %

de metanação. A carga 3 possui aumento de 0,09 g (6,1 %) via HDO e 0,12 g (8,6 %) via DCO com 100 % de metanação. É importante citar que a rota DCO sem metanação possui uma diminuição de 0,01 g (-0,6 %) para a carga 2 e uma diminuição de 0,02 (-1,3 %) para a carga 3. Caso não houvesse a metanação, o coprocessamento para ambas as cargas seria vantajoso considerando o consumo de hidrogênio.

Do ponto de vista do consumo de hidrogênio, o sebo bovino mostra-se uma matéria-prima mais adequada ao coprocessamento em comparação ao óleo de soja, devido ao menor número de insaturações na cadeia de ácidos graxos, o que reduz a necessidade de hidrogênio durante a hidrogenação. Além disso, trata-se de uma matéria-prima que não compete diretamente com o setor alimentício, sendo um resíduo da indústria bovina.

4.2.3. 50 % óleo de soja e 50 % sebo

A Tabela 4.13 apresenta o consumo de hidrogênio para a carga 1 coprocessada com uma mistura equimolar de óleo de soja e sebo.

Tabela 4.13: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo e diferentes proporções na carga 1.

Rota Reacional	Consumo mássico diesel fóssil (g/ 100 g de carga fóssil)	Consumo de hidrogênio (g/ 100 g de matéria-prima renovável) para cada percentual renovável			
		5 %	10 %	15 %	5 %
100 % HDO	0,56	0,71	0,85	1,00	1,14
100 % DCO com 0 % de metanação	0,56	0,60	0,64	0,69	0,73
100 % DCO com 100 % de metanação	0,56	0,74	0,92	1,10	1,28
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	0,56	0,72	0,89	1,05	1,22

A Tabela 4.14 mostra o consumo de hidrogênio para o coprocessamento da carga 2 com 50 % de óleo de soja e 50 % sebo.

Tabela 4.14: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo e diferentes proporções na carga 2.

Rota Reacional	Consumo mássico diesel fóssil (g/ 100 g de carga fóssil)	Consumo de hidrogênio (g/ 100 g de matéria-prima renovável) para cada percentual renovável			
		5 %	10 %	15 %	5 %
100 % HDO	1,18	1,30	1,41	1,53	1,64
100 % DCO com 0 % de metanação	1,18	1,19	1,20	1,21	1,22
100 % DCO com 100 % de metanação	1,18	1,33	1,48	1,63	1,78
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	1,18	1,31	1,45	1,58	1,71

A Tabela 4.15 apresenta o consumo de hidrogênio para o coprocessamento da carga 3 para 50 % de óleo de soja e 50 % sebo.

Tabela 4.15: Consumo de hidrogênio de cada rota reacional com coprocessamento utilizando 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo e diferentes proporções na carga 3.

Rota Reacional	Consumo mássico diesel fóssil (g/ 100 g de carga fóssil)	Consumo de hidrogênio (g/ 100 g de matéria-prima renovável) para cada percentual renovável			
		5 %	10 %	15 %	5 %
100 % HDO	1,42	1,52	1,63	1,73	1,83
100 % DCO com 0 % de metanação	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42
100 % DCO com 100 % de metanação	1,42	1,56	1,70	1,83	1,97
50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação	1,42	1,54	1,66	1,78	1,90

Assim como observado nos resultados obtidos com uma única matéria-prima, o consumo de hidrogênio aumenta com o coprocessamento e com elevação do percentual de carga

renovável. Considerando 5 % de matéria-prima renovável: aumento aproximado de 0,15 g (26,1 %) para via HDO e 0,20 g (35,2 %) via DCO e 100 % de metanação para a carga 1, 0,12 g (9,7 %) via HDO e 0,15 g (12,7 %) via DCO com 100 % de metanação para a carga 2 e 0,10 g (7,3 %) via HDO e 0,14 g (9,7 %) via DCO com 100 % de metanação.

O uso de mais de uma matéria-prima renovável é vantajoso, pois permite uma maior flexibilidade no mercado de suprimentos. Isso reduz a dependência de uma única fonte e permite a incorporação de outras matérias-primas renováveis, caso haja disponibilidade da que está sendo utilizada.

4.3. Escalonamento

O consumo de hidrogênio para o coprocessamento com 50 % de óleo de soja e 50 % de sebo, via rotas compostas por 50 % HDO e 50 % DCO com 100 % de metanação, foi de 3,84 gramas para cada 100 gramas de matéria-prima renovável. Além disso, o consumo de hidrogênio para a carga de alta severidade (carga 3) foi de 1,42 gramas para cada 100 gramas de carga fóssil.

A Tabela 4.16 apresenta a produção de diesel coprocessado em metros cúbicos (m³) e em quilogramas (kg), convertida a partir dos 63 mil barris, com base nos dados das refinarias da Petrobras. Esses valores em kg, são fundamentais para o cálculo das cargas de matérias-primas (fóssil, renovável e total).

Tabela 4.16: Produção de diesel nas refinarias da Petrobras a partir do plano estratégico 2050.

Refinaria	Produção em m ³ por dia	Produção em kg por dia
REDUC	39.641	33.298.307
REGAP	83.246	69.926.444
REPAR	182.348	153.172.211
REPLAN	35.677	29.968.476
RPBC	55.497	46.617.629
TOTAL	396.408	332.983.068

Para o caso analisado, a produção mássica de diesel obtida foi de 83,44 g para cada 100 g de matéria-prima renovável processada. A partir desse valor, calcularam-se as cargas de matéria-prima renovável, fóssil e total. A Tabela 4.17 apresenta os valores obtidos para cada carga, expressos em barris por dia.

Tabela 4.17: Valores em barris de carga por dia das cargas de matéria-prima renovável, fóssil e total nas refinarias da Petrobras.

Refinaria	Carga de matéria-prima renovável (barris por dia)	Carga fóssil (barris por dia)	Carga total (barril por dia)
REDUC	378	7.173	7.550
REGAP	793	15.063	15.856
REPAR	1.737	32.995	34.732
REPLAN	340	6.456	6.795
RPBC	529	10.042	10.570
TOTAL	3.775	71.728	75.503

Para a produção de 63 mil barris por dia de diesel, foi necessário o coprocessamento de aproximadamente 72 mil barris de carga fóssil com cerca de 3,8 mil barris de carga renovável. A partir das Equações 3.32 e 3.33, foi calculado o consumo de hidrogênio para a produção de diesel coprocessado com 5 % de matéria-prima renovável. O consumo de hidrogênio relativo ao processamento exclusivo de carga fóssil foi determinado com base na Equação 3.34. A Tabela 4.18 apresenta um comparativo entre o consumo de hidrogênio utilizando apenas carga fóssil e o consumo de hidrogênio associado ao coprocessamento, para o cenário avaliado.

Tabela 4.18: Comparativo do consumo de hidrogênio entre diesel 100 % fóssil e diesel coprocessado nas refinarias da Petrobras, com base no Plano Estratégico 2050.

Refinaria	Consumo de H ₂ apenas diesel fóssil (kg)	Consumo de H ₂ com coprocessamento (kg)	Aumento em kg
REDUC	566.678	614.965	48.287
REGAP	1.190.023	1.291.427	101.403
REPAR	2.606.718	2.828.840	222.122
REPLAN	510.010	553.469	43.459
RPBC	793.349	860.951	67.602
TOTAL	5.666.778	6.149.651	482.873

O coprocessamento resulta em um aumento de aproximadamente 482.900 quilogramas de H₂ ou 482,9 toneladas por dia, no consumo de hidrogênio. Em termos percentuais, esse aumento corresponde cerca de 8,52 % em relação ao consumo referente apenas à carga fóssil. Esse aumento é ocasionado pelo maior consumo específico de hidrogênio por 100 gramas de matéria-prima renovável (3,84 gramas), em comparação com a carga fóssil (1,42 gramas). Tal incremento na demanda de hidrogênio implica a necessidade de ampliar a produção de hidrogênio nas unidades geradoras presentes nas refinarias. Considerando que o processo usual para a produção de hidrogênio é a reforma a vapor de hidrocarbonetos, é de grande importância que tecnologias adicionais sejam incorporadas para mitigar a emissão de CO₂ e CO. Isso é especialmente relevante, uma vez que o coprocessamento tem como um de seus objetivos principais a redução de poluentes. Assim, é imprescindível que esse ganho ambiental não seja compensado negativamente por maiores emissões na geração de hidrogênio. Sendo assim, o coprocessamento demanda soluções mais sustentáveis e econômicas para a produção de hidrogênio. Entre as alternativas tecnológicas promissoras, destacam-se: a captura e armazenamento de carbono (CCUS), a utilização de biometano (gerado por digestão anaeróbia de biomassa residual) e a eletrólise da água com fontes renováveis.

Considerando um custo de 2 USD/kg para a produção de hidrogênio via reforma vapor com CCUS, a Tabela 4.19 apresenta a estimativa de custo para os cenários de processamento exclusivamente fóssil e coprocessamento com matéria-prima renovável.

Tabela 4.19: Comparativo do aumento do custo de hidrogênio entre diesel fóssil e diesel coprocessado nas refinarias da Petrobras.

Refinaria	Custo de H ₂ somente diesel fóssil em USD	Custo de H ₂ com coprocessamento em USD	Aumento em USD
REDUC	1.133.356	1.229.930	96.575
REGAP	2.380.047	2.582.854	202.807
REPAR	5.213.436	5.657.679	444.243
REPLAN	1.020.020	1.106.937	86.917
RPBC	1.586.698	1.721.902	135.205
TOTAL	11.333.556	12.299.303	965.747

A adoção de coprocessamento resulta em um acréscimo de aproximadamente 966.000 de USD por dia no custo de hidrogênio. Com a obrigatoriedade do atingimento de metas de reduções de emissões, por leis e metas internas de empresas, alinhadas a transição energética, o coprocessamento se torna uma alternativa.

5. Conclusões e Sugestões

O diesel coprocessado, obtido a partir da combinação de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, como cargas fósseis oriundas do refino em unidades de hidrotratamento, representa uma fonte emergente de combustível renovável. O processo industrial de coprocessamento demanda a análise prévia de vários parâmetros reacionais, tais como o tipo de carga empregada e o consumo de hidrogênio envolvido. Para avaliar o consumo de hidrogênio, foram utilizadas cargas renováveis com diferentes matérias-primas e percentuais, bem como rotas reacionais distintas e cargas fósseis submetidas a diferentes severidades (condições operacionais de processamento) de hidrotratamento.

Os resultados indicam que o coprocessamento demanda um maior consumo de hidrogênio que exigido pelo hidrotratamento de cargas exclusivamente fósseis. Por exemplo, o coprocessamento com sebo bovino como única matéria-prima renovável pode exigir um aumento no consumo de hidrogênio de 0,13 g (23,1 %) via HDO e 0,17 g (29,5 %) via DCO com 100 % de metanação para carga com menor severidade, 0,10 g (8,3 %) via HDO e 0,13 g (11,4 %) via DCO com 100 % de metanação para carga com severidade intermediária e 0,09 g (6,1 %) via HDO e 0,12 g (8,6 %) via DCO com 100 % de metanação para carga com mais alta severidade.

Observou-se também que matérias-primas renováveis compostas por cadeias de ácidos graxos com menor grau e percentual de insaturações tendem a consumir menos hidrogênio durante a reação. Além disso, a rota de hidrodessoxigenação é a mais vantajosa, por consumir menos hidrogênio que a rota de hidrodesscarboxilação, a qual resulta na formação de CO₂ e sua subsequente metanação. Nesse contexto, o coprocessamento é mais vantajoso para esses tipos de matérias-primas.

Do ponto de vista industrial, considerando a capacidade instalada em 2025 nas refinarias da Petrobras, o consumo mássico de hidrogênio para a produção de diesel coprocessado é significativamente superior ao requerido pelo hidrotratamento de cargas fósseis isoladas. Essa diferença impacta diretamente no aumento proporcional do custo de produção de hidrogênio nas refinarias. Por conta disso, é necessário o desenvolvimento de tecnologias que visem à redução tanto do consumo quanto dos custos associados à produção de hidrogênio.

Como sugestão para trabalhos futuros, sugere-se a análise do ciclo de vida do carbono em todo processo da produção de petróleo e das matérias-primas renováveis, visto que a

principal motivação do coprocessamento é a redução das emissões de carbono ao longo da cadeia produtiva. Recomenda-se também a avaliação de outras fontes de óleos vegetais e gorduras animais no cálculo teórico do consumo de hidrogênio, dada a diversidade de matérias-primas renováveis disponíveis. Por fim, uma análise econômica mais aprofundada, incluindo custos associados à aquisição das matérias-primas e à adaptação de equipamentos nas refinarias, é relevante, especialmente quando comparada aos custos de exploração e produção do petróleo bruto.

6. Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. “Anuário Estatístico 2019”. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-brasileiro-do-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-2024>. Acessado em março de 2025.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. “Biodiesel”. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acessado em janeiro de 2025.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. “Resolução ANP Nº 842, de 14 de maio de 2021”. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-842-2021>. Acessado em janeiro de 2025.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. “Resolução ANP Nº 968, de 30 de abril de 2024”. Disponível em <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-968-de-30-de-abril-de-2024-557405632>. Acessado em janeiro de 2025.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. “Óleo Diesel”. Disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/oleo-diesel>. Acessado em janeiro de 2025.

BARROS, Talita D; JARDINE, José G. **Gordura animal. Embrapa**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/materias-primas/gordura-animal>. Acessado em janeiro de 2025.

BEZERGIANNI, S. Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production. **Advanced Biofuels: Using Catalytic Routes for the Conversion of Biomass Platform Molecules**, p. 47–82, 2013.

BEZERGIANNI, S., DIMITRIADIS, A., KIKHTYANIN, O., KUBIČKA, D. “Refinery co-processing of renewable feeds”. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.68, p 29-64, 2018.

BISCOLA, P. H. N., MALAFAIA, G. C. “Anuário Cicarne da cadeia produtiva da carne bovina: 2024-2025”. **“EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA”**. p 1-23, 2025.

BNEF – BloomberNEF. “2023 Hydrogen Levelized Cost Update: Green Beats Gray”. Disponível em: <https://about.bnef.com/blog/2023-hydrogen-levelized-cost-update-green-beats-gray/>. Acessado em fevereiro de 2025.

BOYÁS, R. S., ZARRAGA, F. T., LOYO, F. D. J. H. “Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels”. Em: **Karamé, I. (Ed.), Hydrogenation, IntechOpen**, pp. 187–216, 2012.

BRASIL. Lei Nº 14.993, de 8 de outubro de 2024. Poder legislativo. Brasília. 8 de outubro de 2024.

BUCKLEY, J. “Renewable diesel gains market momentum”. Disponível em: <https://www.powerprogress.com/news/renewable-diesel-gains-market-momentum/8038335>. article. Acessado em janeiro de 2025.

CAMPESTRE. “Sebo Bovino – ficha técnica”. Disponível em <https://www.campestre.com.br/oleos-animais/sebo-bovino/sebo-bovino-ficha-tecnica/>. Acessado em janeiro de 2025.

CAMPESTRE. “Óleo de soja refinado – ficha técnica”. Disponível em <https://www.campestre.com.br/oleos-vegetais/oleo-de-soja/oleo-de-soja-ficha-tecnica/>. Acessado em janeiro de 2025.

CARVALHO, F., OSIPOVA, L., ZHOU, Y. “Emissões de gases de efeito estufa do ciclo de vida do hidrogênio como combustível marítimo e custo de produção do hidrogênio verde no Brasil”. **The International Council on Clean Transportation**. Working Paper, 2023.

ÇELIKDEMIR, S., ÖZDEMİR, M. T. “An innovative approach to estimating green hydrogen production costs”. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2025.

COOPER, B. H., STANISLAUS, A., HANNERUP, P. N. “Hydrotreating Catalysts for diesel aromatics saturation”. **Hydrocarbon Processing**, v. 72, p. 83-87, 1993.

DA CRUZ, F. E. “Produção de Hidrogênio em Refinarias de Petróleo: Avaliação Energética e Custo de Produção”. Tese de Mestrado. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2010.

DA SILVA, V. T., SOUSA, L. A. “Catalytic Upgrading of Fats and Vegetable Oils for the Production of Fuels”. Em: Triantafyllidis, K. S., Lappas, A. A. L., Stöcker, M. (Eds.), **The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals**, Elsevier Science, pp. 67–92, 2013.

DE ALMEIDA, H. A., DE ALMEIDA, E. C. V. Potencial da energia solar fotovoltaica no Semiárido nordestino. **Concilium**, v. 22, n. 2, p. 197-210, 2022.

DE OLIVEIRA, A. J. A. et al. Desenvolvimento e perspectivas da energia nuclear no Brasil: autonomia tecnológica, desafios e oportunidades. **Avanços em ciência, tecnologia e inovação**, p. 50, 2024.

DE OLIVEIRA, R. C. **Panorama do hidrogênio no Brasil**. Texto para Discussão, nº 2787, 2022.

DIAMOND GREEN DIESEL. “A renewable fuel for a low-carbon world”. Disponível em <https://www.diamondgreendiesel.com/>. Acessado em janeiro de 2025.

DIAS, V. B. “Aplicação da abordagem multicritério na análise de alternativas para o coprocessamento de insumos renováveis no refino de petróleo brasileiro”. Tese de Doutorado – Rio de Janeiro: COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2023.

DONNIS, B., EGEBERG, R. G., BLOM, P., KNUDSEN, K. G. “Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes”. **Topics in Catalysis**, v.52, p 229-240, 2009.

DOS SANTOS, L. S., GASPARETTO, H. SALAU, N. P. G. “Technological maturity and future perspectives for green diesel production in Brazil”. **Cleaner Chemical Engineering**, v.10, pp. 100124, 2024.

ECOFYS. Determining the renewability of co-processed fuels Final report. p. 34, 2018.

EGEBERG, R., MICHAELSEN, N. H., SKYUM, L. “Novel technology for production of green diesel”. **Engineering, Environmental Science**, ID 3552417, 2011.

ENDISCH, M., KUCHLING, T., ROSHCER, J. “Process Balances of Vegetable Oil Hydrogenation and Coprocessing Investigations with Middle-Distillates”. **“Energy & Fuels”**, v.27, i.5, 2013.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. “Produção e Consumo de Hidrogênio em Refinarias no Brasil”. Nota técnica, 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-667/NT-EPE-DPG-SDB-2022-01%20-%20Hidrog%C3%AAnio%20em%20Refinarias.pdf>. Acessado em fevereiro de 2025.

GOMES, J.R.; ZOTIN, J. L.; PACHECO, M. E.; SILVA, R. M. C. F. **Processo de hidrotratamento de óleo de biomassa diluído em corrente de refino de petróleo**. Titular: Petróleo Brasileiro S. A. - Petrobras. PI 0900789-0 B1. Depósito: 27 abr. 2009. Concessão: 6 fev. 2018.

HAFRIZ *et al.* “Soybean oil-based green diesel production via catalytic deoxygenation (CDO) technology using low-cost modified dolomite and commercial zeolite-based catalyst”. **Energy Conversion and Management: X**, v.24, p 100749, 2024.

HU, J., LIU, Y., ZHOU., ZHAO, H., XU, Z., LI, H. “Recent advances in rhenium-based nanostructures for enhanced electrocatalysis”. **Applied Catalysis A: General**. v.663, 2023.

HUBER, G. W., O’CONNOR, P., CORMA, A. “Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures”. **Applied Catalysis A: General**, v.329, p 120-129, 2007.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **The future of hydrogen**. Paris: IEA, 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>. Acessado em fevereiro de 2025.

KARGBO, H., HARRIS, J. S., PHAN, A. N. “Drop-in” fuel from biomass: Critical review on techno-economic feasibility and sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110168, 2021.

KUBIČKA, D., TUKAČ, V. “Chapter Three - Hydrotreating of Triglyceride-Based Feedstocks in Refineries”. **Advances in Chemical Engineering**. v.42, p 141-194, 2013.

KUMAR, P., VERMA, D., SIBI, G. M., BUTOLIA, P., MAITY, S. K. “Chapter 4 - Hydrodeoxygenation of triglycerides for the production of green diesel: Role of heterogeneous catalysis”. **Hydrocarbon Biorefinery**, p 97-126, 2022.

LINDFORS, C., ELLIOTT, D. C., PRINS, W., OASMAA, A., LEHTONEN, J. “Co-processing of Biocrudes in Oil Refineries”. **Energy & Fuels**, v.37, n 2, 2022.

LUCANTONI S., GIULIANO, A. D., ROSSI, L., GALLUCCI, K. “Green Diesel Production via Deoxygenation Process: A Review”. **Energies**, 16, n 2: 844, 2023.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. “Combustível do Futuro consolida Brasil como referência nos biocombustíveis durante Fórum Econômico Mundial”. Disponível em <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/combustivel-do-futuro-consolida-brasil-como-referencia-nos-biocombustiveis-durante-forum-economico-mundial>. Acessado em janeiro de 2025.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. “Programa Nacional de Diesel Verde é um dos pilares do PL do Combustível do Futuro”. Disponível em <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/programa-nacional-de-diesel-verde-e-um-dos-pilares-do-pl-do-combustivel-do-futuro>. 2023. Acessado em janeiro de 2025.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. “Rotas Tecnológicas e Processos de Geração de Hidrogênio”. **Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio**. p 5-9, 2021.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. “Programa Nacional do Hidrogênio”. Disponível em <https://www.gov.br/mme/pt-br/programa-nacional-do-hidrogenio-1>. Acessado em fevereiro de 2025.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. “Programa Nacional do Hidrogênio: Plano de Trabalho Trienal”. Disponível em <https://www.gov.br/mme/pt-br/programa-nacional-do-hidrogenio-1/planodetrabalhotrienalpn2.pdf>. Acessado em fevereiro de 2025.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. “Resolução nº6 de 23 de junho de 2022”. Disponível em https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2022/res_cnpe-6-2022.pdf. Acessado em fevereiro de 2025.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE E MUDANÇA DO CLIMA – MMA. “Declaração final do G20 reforça compromisso com a sustentabilidade ambiental e climática”. Disponível em <https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/noticias/declaracao-final-do-g20-reforca-compromisso-com-a-sustentabilidade-ambiental-e-climatica>. Acessado em janeiro de 2025.

NA, J-G., YI, B. E., KIM, J. N., YI, K. B., PARK, J-H., KIM, J-N., KO, C. H. “Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen”. **Catalysis Today**, v.156, p 44-48, 2010.

NESTE. “Production in three countries”. Disponível em <https://www.neste.com/about-neste/how-we-operate/production>. Acessado em janeiro de 2025.

NOLFI, G. D. V., GALLUCCI, K., ROSSI, LEUCIO. “Green Diesel Production by Catalytic Hydrodeoxygenation of Vegetables Oils”. **Internacional Journal of Environmental Research and Public Health**, n.18(24), 13041, 2021.

ORGANIZAÇÃO DOS PAÍSES PRODUTORES DE PETRÓLEO. “World Oil Outlook 2025”. Disponível em <https://publications.opec.org/woo/chapter/129/2356>. Acessado em janeiro de 2025.

OSMAN, A. I., MEHTA, N., ELGARAHY, A. M., HEFNY, M., AL-HINAI, A., AL-MUHTASEB, A., ROONEY, D. W. “Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review”. **Environmental Chemistry Letters**, v.20, p 153–188 2022.

PEREGO, C., RICCI, M. “Diesel fuel from biomass”. **Catal. Sci. Technol**, v. 2, pp. 1776–1786, 2012.

PERES-CISNEROS, E., SALES-CRUZ, M., LOBO-OERMICHEN, R., VIVEROS-GARCÍA, T. “A reactive distillation process for co-hydrotreating of non-edible vegetable oils and petrodiesel blends to produce green diesel fuel”. **Computers & Chemical Engineering**, v.105, p 105-122, 2017.

PETROLEO BRASILEIRO S.A – PETROBRAS. “Características do Óleo Diesel”. **Óleo diesel brasileiro**, p 17-14, 2000

PETROLEO BRASILEIRO S.A – PETROBRAS. “É possível plantar combustível? Conheça o novo Diesel R!”. Disponível em <https://nossaenergia.petrobras.com.br/w/transicao-energetica/e-possivel-plantar-combustivel-conheca-o-novo-diesel-r>. Acessado em janeiro de 2025.

PETROLEO BRASILEIRO S.A – PETROBRAS. “Diesel R: uma geração de combustíveis”. Disponível em <https://petrobras.com.br/quem-somos/diesel-r5>. Acessado em janeiro de 2025.

PETROLEO BRASILEIRO S.A – PETROBRAS. “Óleo diesel: o combustível que movimenta o país”. Disponível em <https://petrobras.com.br/quem-somos/oleo-diesel>. Acessado em janeiro de 2025.

PETROLEO BRASILEIRO S.A – PETROBRAS. “Petrobras obtém certificação internacional pela produção do Diesel R”. Disponível em <https://agencia.petrobras.com.br/w/petrobras-obtem-certificacao-internacional-para-producao-do-diesel-r>. Acessado em janeiro de 2025.

PETROLEO BRASILEIRO S.A – PETROBRAS. “Plano Estratégico 2050 e Planos de Negócios 2025-2029”. Disponível em <https://petrobras.com.br/quem-somos/estrategia>. Acessado em março de 2025.

PINHEIRO, A., HUDEBINE, D., DUPASSIEUX, N., CHARON, N., GEANTET, C. Membrane Fractionation of Biomass Fast Pyrolysis Oil and Impact of its Presence on a Petroleum Gas Oil Hydrotreatment. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 68, n. 5, p. 815–828, 2013.

PLANALTO – GOVERNO BRASILEIRO. “Presidente Lula sanciona Lei do Combustível do Futuro para promover a mobilidade sustentável.” Disponível em <https://www.gov.br/planalto/pt-br/acompanhe-o-planalto/noticias/2024/10/presidente-lula-sanciona-lei-do-combustivel-do-futuro-para-promover-a-mobilidade-sustentavel>. Acessado em janeiro de 2025.

PRAMATA, J. H., RAHMAWATI, Z., WIDYANTO, A. R., GUNAWAN, T., ADBULLAH, W. N. W., JAMARI, N. L. A., HAMZAH. A., FANSURI, H. “Advancements in green diesel production for energy sustainability: a comprehensive bibliometric analysis”. **Royal Society of Chemistry, RSC Advances**, v.14, i.48, p 36040-36062, 2024.

RUTZ, D. et al. “Technical options for retrofitting industries with bioenergy - A Handbook”. **Biofit**, 2020.

SATYARTHI, J. K., CHIRANJEEVI, T., GOKAK, D. T., VISWANATHAN, P. S. “Studies on co-processing of jatropha oil with diesel fraction in hydrodesulfurization”. **Fuel Processing Technology**, v.118, p 180-186, 2014.

SINGH, V. “Chapter 5 – Current status and future outlook for renewable diesel industry”. **Renewable Diesel: Value Chain, Sustainability, and Challenges**, p 103-122, 2024.

SU, X., LIU, P., MEI, Y., QIU, J. “The impact of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) projects on environmental protection, economic development, and social equity.” **Journal of Cleaner Production**, v.482, p 144218, 2024.

VAN DER BERG, J. P., LUCIEN, J. P., GERMAINE, G., THIELMANS, G. L. B. **Fuel Process Technology**, v. 35, p. 119, 1993

VENIZELOU, V., POULLIKKAS, A. “The effect of carbon price towards green hydrogen power generation”. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 211, pp 115254, 2025.

WONGNONGWA, Y., JUNGSTTIWONG, S., PIMSUTA, M. “Mechanistic and thermodynamic insights into the deoxygenation of palm oils using Ni₂P catalyst: A combined experimental and theoretical study”. **Chemical Engineering Journal**, v.399, pp 125586, 2020.

YANG, Q., ZHOU, J., BAO, R., RONG, D., ZHANG, D. “Machine learning-based techno-econo-environmental analysis of CO₂-to-olefins process for screening the optimal catalyst and hydrogen color”. **Energy**, v. 312, pp 133508, 2024.

YORI, J.C., D’AMATO, M. A., GRAU, J. M., PIECK, C. L., VERA, C. R. “Depression of cloud point of biodiesel by reaction over solid acids”. **Energy and fuels**, v.20, p 2721-2726, 2006.

ZAPAROLLI, Domingos. Ventos promissores a caminho. **Revista Pesquisa FAPESP, Energia**, v. 275, p. 78-83, 2019.

ZEFERINO, M; RAMOS, S. de F. Mercado Mundial de Óleos Vegetais: panorama e perspectivas. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, São Paulo, v. 18, n. 5, p. 1-8, maio 2023. Disponível em : <http://www.iea.agricultura.sp.gov.br/out/TerTexto.php?codTexto=16138>. Acessado em: 13 de janeiro de 2025.

ZHENG, K., YAN, YANGTIAN., LIN, X., SUN, H., LI, L., NI, M. “A new type of methane steam reformer with a self-regulating structure”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.100, p 668-677, 2025.