

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE UTILIZANDO HIDROGÊNIO NÃO FÓSSIL OBTIDO A PARTIR DA OXIDAÇÃO DO ZINCO METÁLICO

AUTORES:

Bruna Ricetti Margarida
Luís Ricardo Shigueyuki Kanda
Luiz Fernando de Lima Luz Júnior

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Paraná (UFPR)

SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE UTILIZANDO HIDROGÊNIO NÃO FÓSSIL OBTIDO A PARTIR DA OXIDAÇÃO DO ZINCO METÁLICO

Resumo

A produção e uso de biocombustíveis é incentivado em todo o Brasil e no mundo, e o crescente desenvolvimento de tecnologias buscam viabilizar a obtenção dos mesmos de forma economicamente competitiva aos seus semelhantes fósseis. Concentrando-se no bioquerosene, um dos fatores de maior destaque na sua obtenção corresponde à necessidade de elevadas quantidades de hidrogênio durante o processo, o qual é normalmente obtido através de fontes fósseis. O fato de um biocombustível necessitar de uma fonte fóssil para sua produção é menos atraente do ponto de vista sustentável em relação ao obtido apenas a partir de fontes renováveis. Desta maneira, a geração de hidrogênio por meio da oxidação do zinco metálico em água apresenta-se como uma forma mais segura e sustentável para posterior obtenção do bioquerosene. O coproduto da oxidação do metal utilizado, o óxido de zinco, também possui interesse comercial em diversas áreas industriais, além de poder ser novamente regenerado a zinco metálico sem a adição de hidrogênio. Sabendo-se da possibilidade de usar tal material para a geração de hidrogênio, este trabalho tem seu foco na elaboração de uma simulação do processo de produção de bioquerosene de aviação a partir de uma fonte residual, com a utilização de hidrogênio obtido a partir da oxidação de zinco metálico. Através da ferramenta de simulação comercial Aspen Plus® V10 e a partir de dados obtidos da literatura, foi proposto um processo de produção de bioquerosene a partir de óleo ácido com uso de hidrogênio não fóssil juntamente com a realização das análises energética e econômica. Tal processo possui grande potencial, uma vez que reduz a dependência de refinarias, gera-se hidrogênio de forma mais limpa e em condições amenas (220°C e 24 bar), tendo-se ainda, ao final, tanto o produto principal produzido de maneira mais sustentável, no caso o bioquerosene, como também um segundo componente de interesse comercial, o óxido de zinco, auxiliando na viabilidade econômica do processo. Verificou-se que o processo proposto é viável economicamente, apresentando um tempo de retorno do investimento de 6 anos, o que mostra o grande potencial da alternativa proposta para futuras aplicações. Análises comparativas entre o processo estudado e o tradicional também demonstraram vantagens econômicas e ambientais do sistema proposto, com emissões de CO₂ eq comparável ao hidrogênio azul ou turquesa (4 kg CO₂eq/kg H₂), muito inferiores ao hidrogênio fóssil. Portanto, a simulação elaborada apresenta uma forte alternativa para a geração de bioquerosene de aviação de forma mais verde e sem o uso de hidrogênio fóssil, demonstrando o potencial desta indústria na redução da dependência de fontes não renováveis, além do seu impacto econômico positivo, tornando a produção do bioquerosene mais sustentável e atrativa.

Palavras-chave: biocombustível, hidrogênio, hidrocarboneto, hidrocessamento.

Abstract

The production and use of biofuels are encouraged throughout Brazil and worldwide, with increasing technological developments aimed at making the production of such products economically competitive compared to their fossil counterparts. Focusing on bio-jet fuel, one of the major factors in its production is the need for large quantities of hydrogen, which is typically obtained from fossil sources. The fact that a biofuel requires a fossil source for its production is less attractive from a sustainability perspective than one obtained solely from renewable sources. Thus, generating hydrogen

through the oxidation of metallic zinc in water presents a safer and more sustainable method for producing bio-jet fuel. The byproduct of this metal oxidation, zinc oxide, also holds commercial interest in various industrial sectors and can be regenerated back to metallic zinc without the addition of hydrogen. Recognizing the potential of using such materials for hydrogen generation, this study focuses on simulating a bio-jet fuel production process using hydrogen obtained from the oxidation of zinc. Using the commercial simulation tool Aspen Plus® V10 and data gathered from literature, a biokerosene production process from fatty acids using non-fossil hydrogen was proposed, along with energy and economic analyses. This process holds significant potential by reducing refinery dependence, producing hydrogen more cleanly under mild conditions (220°C and 24 bar), and generating both a more sustainably produced primary product, bio-jet fuel, and a commercially valuable byproduct, zinc oxide. This combination enhances the economic feasibility of the process. The proposed process was found to be economically viable, with an investment payback time of 6 years, demonstrating the considerable potential of this alternative for future applications. Comparative analyses between the studied process and traditional methods also demonstrate the economic and environmental advantages of the proposed system, with CO₂ emissions comparable to blue or turquoise hydrogen (4 kg CO₂eq/kg H₂), much lower than fossil hydrogen. Therefore, the developed simulation represents a strong alternative for producing aviation bio-jet fuel in a greener manner without using fossil hydrogen, showcasing the potential of this industry in reducing reliance on non-renewable sources and its positive economic impact, making bio-jet fuel production more sustainable and attractive.

Keywords: biofuel, hydrogen, hydrocarbon, hydroprocessing.

Introdução

Com o aumento da demanda por combustíveis renováveis, há uma constante busca por materiais e processos que ofereçam alto rendimento a baixo custo. Em especial na indústria de biocombustíveis, o uso de grandes quantidades de hidrogênio pode comprometer a sustentabilidade do produto final, especialmente se o hidrogênio for obtido através de métodos tradicionais como a reforma de metano ou gás natural (Idriss, H. et al., 2015; Hasnan, N. S. N. et al., 2020). Mesmo em processos que não envolvem a produção de biocombustíveis, o uso de elevadas quantidades de hidrogênio fóssil está sendo repensado de forma a tornar tais processos mais ambientalmente favoráveis. Embora já se tenham vários estudos envolvendo formas mais sustentáveis de produzir hidrogênio não fóssil, estas ainda encontram desafios, em especial financeiros, para obter-se tal produto. O custo médio do hidrogênio cinza, produzido a partir de gás natural, varia entre 1 e 3 dólares, enquanto o azul entre 1,5 e 4 dólares e o verde entre 2,5 e 6,5 dólares (Schelling, 2023). Com tais valores, e com a constante e crescente cobrança de processos mais sustentáveis e verdes, é de interesse a obtenção de hidrogênio limpo a menores custos.

Uma das possíveis formas de gerar hidrogênio limpo a um menor custo é com base na oxidação de um metal zero-valente. Através dessa metodologia, água é usada como agente oxidante de um metal em seu estado fundamental de forma a gerar o óxido correspondente do metal e uma molécula de hidrogênio. Um estudo recente investigou a redução do uso externo de hidrogênio na hidrogenação de bio-óleo, utilizando zinco metálico para gerar hidrogênio *in-situ* a partir de água (Cheng et al., 2017). Da mesma forma, Tai, L. et al. (2021) utilizaram zinco metálico na hidrogenação do guaiacol, um composto modelo para o bio-óleo. O uso de zinco metálico para a geração de hidrogênio é uma estratégia favorável para reduzir custos com o uso de hidrogênio, aumentar a segurança operacional e de transporte, além de contribuir para reduzir a dependência e a necessidade da proximidade de refinarias.

O uso da oxidação de um metal zero-valente une a simplicidade do processo com o potencial sustentável por não gerar dióxido ou monóxido de carbono e por necessitar apenas de água, um solvente limpo, para a obtenção do hidrogênio. O óxido de zinco, por sua vez, também apresenta interesse comercial, possuindo um mercado parcialmente fragmentado, com baixa dominância e maior quantidade de *players* (Mordor Intelligence, 2023). Além disso, esse material possui propriedades físico-químicas únicas, incluindo propriedades catalíticas, anticorrosivas, antifúngicas, antibacterianas e de filtragem UV, que são de grande importância para diferentes setores industriais (Spherical Insights, 2024). Comparando os valores de venda do óxido e do zinco metálico apresentados na Figura 1, observa-se que o custo desses dois produtos tende a variar de maneira proporcional, com o óxido de zinco apresentando valor mais alto. Isso significa que, mesmo com a variação no custo de um dos produtos, o outro tende a acompanhar essa variação, contribuindo para uma maior estabilidade de mercado e reforçando a segurança financeira do investimento. Com relação à diferença relativa de preço entre o óxido de zinco e o zinco metálico, observa-se que ela se mantém elevada (aproximadamente 7,4%), estável e positiva. Essa diferença justifica a instalação de uma unidade para conversão de zinco metálico em óxido de zinco, uma vez que o valor superior do óxido de zinco torna o investimento economicamente vantajoso.

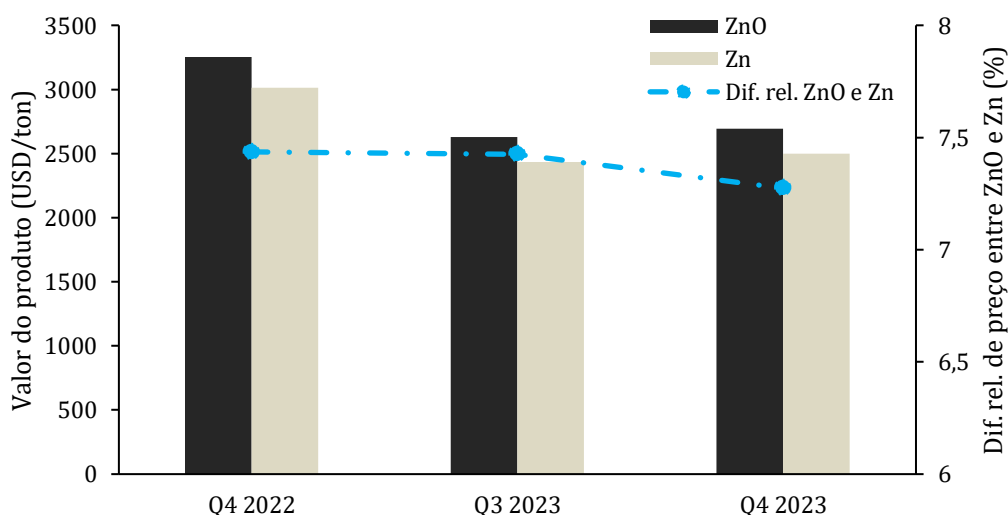


Figura 1 – Variação no custo e diferença relativa do óxido de zinco e zinco metálico em diferentes períodos

Com o elevado consumo de hidrogênio e a alta dependência das refinarias, o bioquerosene é um dos principais produtos com elevado interesse na utilização de hidrogênio não fóssil, motivando a busca por fontes alternativas para a geração de hidrogênio mais limpo e na obtenção de um biocombustível mais sustentável. Sabendo-se disso, este trabalho tem seu foco em avaliar um processo de produção de bioquerosene a partir de um material oleoso com o uso de hidrogênio fóssil e comparar o mesmo processo com o hidrogênio gerado através da oxidação de zinco. Dessa forma, por meio da simulação construída, visa-se demonstrar o potencial da utilização do sistema proposto na geração de hidrogênio e posterior hidrogenação de materiais oleosos para a obtenção de hidrocarbonetos sustentáveis.

Metodologia

Dados cinéticos da reação de formação do hidrogênio e hidrogenação foram obtidos a partir da literatura e o comportamento da reação foi comparado aos dados experimentais e calculados da literatura

consultada. Na reação de formação do hidrogênio, a cinética proposta por Ma e Zachariah (2010) foi utilizada, sendo esta validada para as novas condições testadas em laboratório. As reações testadas em laboratório foram realizadas apenas com zinco metálico e água descarbonatada em atmosfera de nitrogênio em reator Parr de 100mL, modelo 4598, à 220 °C, pressão autógena e 300 rpm, condições próximas às utilizadas por Cheng *et al.* (2017). As condições reacionais inseridas no simulador para a geração de hidrogênio foram as mesmas testadas em laboratório, enquanto que as condições para a hidrogenação foram semelhantes à proposta por Zhang *et al.* (2014), com temperatura de 375 °C e 90 bar e catalisador CoMoS. A simulação do processo foi realizada através do software Aspen Plus® V10, assim como a análise energética e econômica. Dados relativos aos custos dos reagentes e produtos foram obtidos a partir da literatura, enquanto para as utilidades foi utilizado o valor *default* do software.

Resultados e Discussão

De modo a realizar a comparação entre um processo usando diretamente hidrogênio fóssil com o processo incluindo a produção de hidrogênio a partir da oxidação do zinco em água, foi inicialmente proposta uma simulação geral para a produção de bioquerosene a partir do hidrotratamento de um material oleoso (representado pela triestearina). Para obter o comportamento reacional da geração de hidrocarbonetos, foi utilizada a cinética proposta por Zhang *et al.* (2014). Na cinética avaliada, há inicialmente a hidrogenação dos triglicerídeos formando os ácidos graxos correspondentes e propano. A partir do ácido graxo, tem-se dois tipos de reações possíveis, a hidrodescarbonilação/descarboxilação, onde a molécula de hidrocarboneto final terá um carbono a menos em sua cadeia, e a hidrodessoxigenação, onde o hidrocarboneto permanece com o mesmo número de carbonos em relação ao seu correspondente ácido. Utilizando a cinética disponível para a reação na simulação, foi possível obter um comportamento muito semelhante ao observado pelo autor, como mostra a Figura 2:

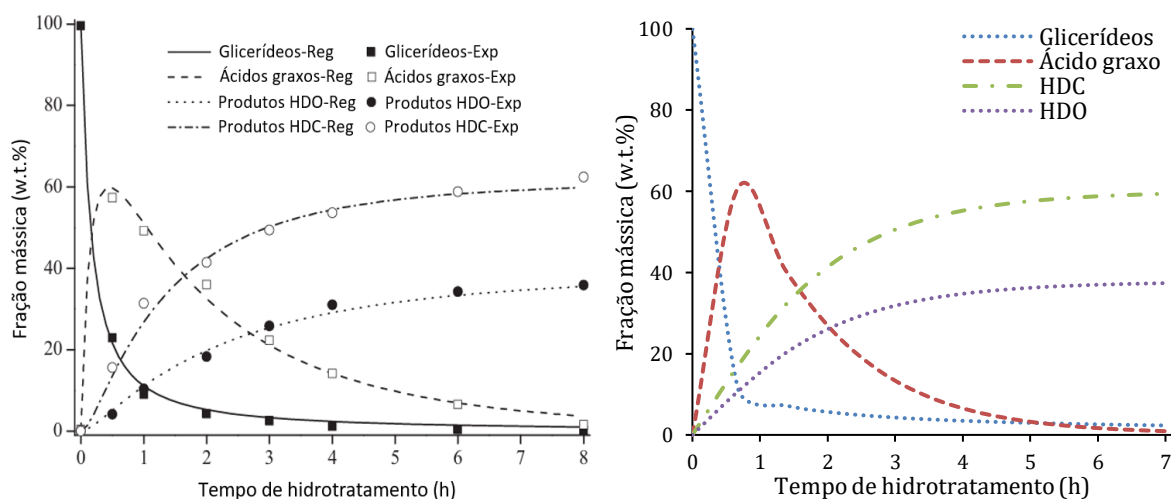


Figura 2 – Comparação entre a cinética disponível na literatura (adaptada de Zhang *et al.*, 2014), com pontos experimentais (Exp) e a regressão (Reg), e a simulada via Aspen Plus.

O tempo de reação utilizado foi de 7 h sob condições de 375 °C e 90 bar, utilizando o catalisador CoMoS não suportado. As etapas seguintes do processo foram propostas de modo a obter a corrente de hidrocarbonetos final com uma recuperação de quase 100 % e com pureza molar superior a 98,5 %. Com o processo base, foi incluído o sistema contendo a geração de hidrogênio por meio da oxidação do zinco metálico. Ambas as etapas do processo estão indicadas na Figura 3.

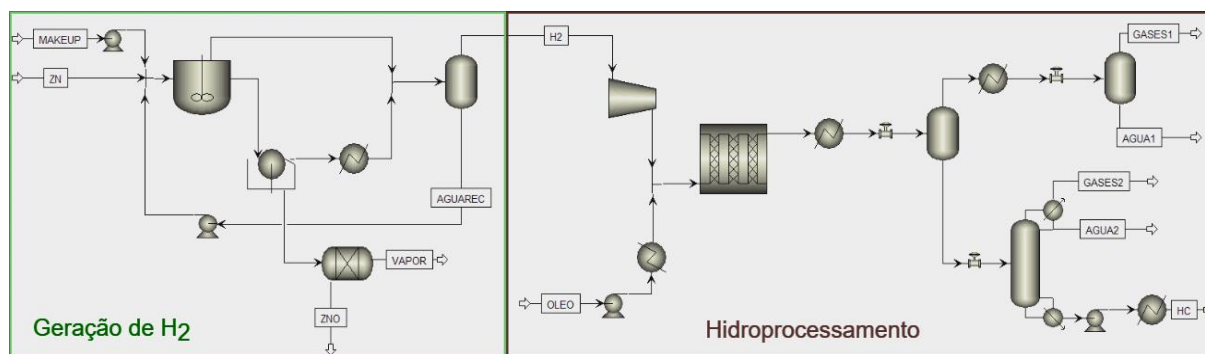


Figura 3 – Processo de produção de hidrocarbonetos sustentáveis

O processo se inicia no primeiro reator em que ocorre a oxidação do zinco metálico em água. Para a simulação de tal reação, foi utilizada a cinética proposta por Ma e Zachariah (2010), porém, com algumas modificações. Tais modificações foram testadas em laboratório e os resultados foram comparados com os obtidos pelos autores. Ao final, obteve-se boa predição do modelo cinético proposto para as novas condições de reação, sendo então utilizada para prever o comportamento do sistema.

A fase gasosa é retirada da parte superior do reator, que opera a 220 °C e 24 bar, enquanto a fase composta essencialmente por água e óxido de zinco são retirados por outra saída do reator. O produto gasoso, composto essencialmente por hidrogênio e vapor d'água é direcionado a um tanque flash para a separação de fases. Os demais produtos do reator são primeiramente conduzidos a um filtro para a remoção do produto oxidado e posterior secagem, enquanto o filtrado é conduzido ao tanque flash para a remoção de qualquer quantidade residual de hidrogênio. A fase líquida é reciclada ao reator enquanto a fase gasosa é comprimida e direcionada ao processo de hidrogenação. Nesta etapa, o hidrogênio e o óleo são direcionados ao reator de hidroprocessamento e os produtos são então flasheados para remoção do excesso de gases e de vapor d'água. Os produtos que saem do topo do flash são então direcionados a um novo flash para a remoção de água, enquanto os produtos do fundo do equipamento são levados a uma destiladora operando à vácuo para a remoção de gases (saída no topo do condensador parcial) e água residual (saída líquida do condensador) do biocombustível final (produto de fundo).

A simulação base, portanto, consiste apenas na etapa indicada na Figura 3 como hidroprocessamento, utilizando hidrogênio fóssil para a hidrogenação do composto oleoso. Sabendo-se então da estrutura dos processos envolvidos, uma análise energética foi avaliada. Com a simulação do caso base e a simulação contendo também a geração de hidrogênio, cenários envolvendo a inserção de trocadores de calor de aproveitamento energético são apresentados de forma a reduzir o uso de utilidades juntamente com o custo e emissão de CO₂ equivalente em cada etapa, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados da análise energética das simulações

Simulação Hidroprocessamento				
	Sem aproveitamento	Máxima redução	Com uso de 3 trocadores	% de redução com 3 trocadores
Gasto energético (kJ/s)	712,5	78,2	191,6	73,1
Emissão de CO₂ eq (kg/kg H₂)	4,48	0,29	1,04	76,8
Custo energético (USD/ano)	37058	2382	8330	77,5
Simulação Geração de H₂ + Hidroprocessamento				
	Sem aproveitamento	Máxima redução	Com uso de 3 trocadores	% de redução com 3 trocadores
Gasto energético (kJ/s)	9066,7	650,2	778,7	91,4
Emissão de CO₂ eq (kg/kg H₂)	58,71	3,10	3,98	93,2
Custo energético (USD/ano)	388791	21715	27694	92,9

Com base na análise energética dos processos, percebe-se que a unidade com geração de hidrogênio contribui mais expressivamente para a emissão de gases de efeito estufa em relação à simulação base. Porém, considerando o uso de hidrogênio provindo de fontes fósseis (emissão entre 7,5 e 13 kgCO₂eq/kgH₂) (Incer-Valverde *et al.*, 2023) na simulação base, a emissão média de CO₂ eq aumenta para 11,3 kg de CO₂/kg H₂ usado no processo. Considerando a emissão total avaliada na unidade incluindo a geração de hidrogênio, este totalizou pouco menos de 4 kg de CO₂eq/kg H₂, resultando em um processo com emissão de CO₂ equivalente muito inferior ao com uso de hidrogênio fóssil e comparável ao uso de hidrogênio azul ou turquesa (Incer-Valverde *et al.*, 2023). Além disso, vale ressaltar que o processo de produção de ZnO aqui presente também resultou em vantagens ambientais com relação aos processos convencionais (Allen *et al.*, 2010) para a obtenção desse produto, com uma redução significativa na emissão de gases de efeito estufa, mitigando as emissões de CO₂ eq em 93%.

Considerando também o uso de hidrogênio para uma base de produção de 360 mil m³/ano de bioQAV (cerca de 5% do mercado nacional de QAV no ano de 2023), a unidade de geração de hidrogênio por meio da oxidação de zinco teria um tempo de retorno de investimento de 3,2 anos (sem considerar a venda do hidrogênio) ou 3 anos (com preço equivalente ao hidrogênio cinza) (L, 2024). Avaliando o processo desde a geração de hidrogênio até a obtenção do bioquerosene, um tempo de retorno de 6 anos é esperado para um preço do querosene de USD 0,69/l (IATA, 2024) e utilizando os valores de mercado para o zinco e óxido de zinco do último trimestre de 2023.

Conclusões

O processo de oxidação do zinco metálico para a obtenção de hidrogênio sustentável é de grande interesse para indústrias que utilizam grandes quantidades desse gás, como é a indústria de bioquerosene, uma vez que não gera CO₂ no processo e a diferença relativa no valor de mercado do zinco e óxido de zinco se mantém razoavelmente estável, havendo ainda perspectivas de aumento na demanda do óxido de zinco. Além disso, a geração de CO₂ equivalente para tal processo é inferior às emissões relativas ao uso do hidrogênio fóssil e possui altas expectativas para a redução das emissões com o aprimoramento das indústrias de mineração, podendo chegar a emissões semelhantes ao hidrogênio azul ou turquesa. O custo associado à unidade de geração de hidrogênio também é visivelmente atrativo, com tempo de retorno de 3 anos, sendo o tempo de retorno do processo completo de 6 anos. Portanto, através da simulação e análises realizadas, considera-se o processo proposto uma importante alternativa para a geração e uso de hidrogênio, com alta produção, menor geração de gases de efeito estufa e atrativo economicamente, além de reduzir a dependência de refinarias e aumentar a segurança no transporte e armazenamento, uma vez que a formação do hidrogênio ocorre apenas durante o processo. Vale ressaltar também que embora este trabalho tenha seu foco no uso de zinco para a geração de hidrogênio, outros materiais metálicos também podem ser utilizados com a mesma finalidade, como alumínio, ferro, manganês, cobalto, entre outros (Jin *et al.*, 2011), aumentando a flexibilidade de operação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal do Paraná (UFPR), o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo, Gás e Biocombustíveis – PDPETRO e o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo,

Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportados com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº 2024/10553-1.

Referências Bibliográficas

Allen, D. T.; Murphy, C.; Rosselot, K. S.; et al. Characterizing the Greenhouse Gas Footprints of Aviation Fuels from Fischer-Tropsch Processing. Austin: Center for Energy and Environmental Resources, The University of Texas at Austin, 2010.

Cheng, S. *et al.* (2017) 'In situ hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil to hydrocarbon biofuel using Pd/C catalyst', *J. Energy Inst*, 91(2), pp. 163–171. doi: 10.1016/j.joei.2017.01.004.

Hasnan, N. S. N. *et al.* (2020) 'Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: an overview', *Mater Renew Sustain Energy*, 9(2), pp. 1–18. doi:10.1007/S40243-020-00167-5.

IATA. IATA - Fuel Price Monitor. Disponível em: <<https://www.iata.org/en/publications/economics/fuel-monitor/>>. Acesso em: 19 de Julho de 2024.

Idriss, H., Scott, M. and Subramani, V. (2015) *Introduction to hydrogen and its properties, Compendium of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/b978-1-78242-361-4.00001-7.

Incer-Valverde, J. *et al.* (2023) “Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity', *Energy Conversion and Management*, pp. 196–8904. doi: 10.1016/j.enconman.2023.117294.

JIN, F.; GAO, Y.; JIN, Y.; et al. High-yield reduction of carbon dioxide into formic acid by zero-valent metal/metal oxide redox cycles. *Energy and Environmental Science*, v. 4, n. 3, p. 881–884, 2011.

L, J. (2024) *DOE Sets Eyes on Cutting Clean Hydrogen Cost, \$1/Kilo by 2031, Carbon Credits*. Disponível em: <https://carboncredits.com/doe-sets-eyes-on-cutting-clean-hydrogen-cost-1-kilo-by-2031/> (Acessado em: 18 de Julho de 2024).

Ma, X. and Zachariah, M. R. (2010) 'Size-resolved kinetics of Zn nanocrystal hydrolysis for hydrogen generation', *Int. J. Hydrog. Energy*, 35(6), pp. 2268–2277. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.01.011.

Mordor Intelligence. (2023) *Zinc Oxide Market Zinc Oxide Market Size*. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/zinc-oxide-market> (Acesso: 12 de Julho de 2024).

Schelling, K. (2023) *Green Hydrogen to Undercut Gray Sibling by End of Decade | BloombergNEF, BloombergNEF*. Disponível em: <https://about.bnef.com/blog/green-hydrogen-to-undercut-gray-sibling-by-end-of-decade/> (Acessado em: 12 de Julho de 2024).

Spherical Insights. (2024) *Global Zinc Oxide Market Size, Share, Forecasts to 2033*. Disponível em: <https://www.sphericalinsights.com/reports/zinc-oxide-market> (Acessado em: 12 de Julho de 2024).

Tai, L. *et al.* (2021) 'In Situ Hydrodeoxygenation of Guaiacol using Magnetic Catalysts and Heterogeneous Hydrogen Producer', *Chem. Eng. Trans*, 86, pp. 85–90. doi: 10.3303/CET2186015.

Zhang, H. *et al.* (2014) 'Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: Kinetics study and temperature effect', *Appl. Catal. B*, 150–151, pp. 238–248. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.12.006.