
Ofício nº 146/2016/SA-DQ

Belo Horizonte, 17 de Novembro de 2016.

Ao Senhor
Eduardo Nicolau dos Santos
Professor do Departamento de Química.

Prezado Professor,

A Câmara Departamental reunida no dia 16 do corrente mês analisou e aprovou o Projeto intitulado "Olefinas C12 para a produção de químicos", a ser financiado pela PETROBRAS. Aprovando também a ficha de gestão desse projeto.

Atenciosamente



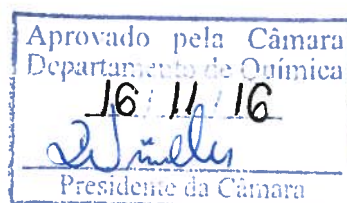
Dario Windmöller
Chefe do Departamento de Química
ICEX/UFMG

Rede Temática de Petroquímica

PETROBRAS

“Olefinas C12 para a produção de químicos”

Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG



Coordenador: Eduardo Nicolau dos Santos (nicolau@ufmg.br)

Novembro de 2016

Plano de Trabalho

1- Dados Institucionais:

Conveniente: Fundação de Desenvolvimento e Pesquisa – FUNDEP
CNPJ: 187.209.380.0001-41
Endereço: Av. Antônio Carlos, 6.627
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: (31) 34093187

Proponente: Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
CNPJ: 17.217.985/0001-04
Endereço: Av. Antônio Carlos, 6.627
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: (31) 34094031

Instituição Credenciada Executora: Laboratório de Catálise

CNPJ: 17.217.985/0001-04
Endereço: Av. Antônio Carlos, 6.627
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: (31) 34095720

Nº ato de credenciamento: ---

Coordenador do Projeto: Eduardo N. dos Santos (nicolau@ufmg.br)
CPF: 102.107.218-47

2- Dados do Projeto:

Título:

Obtenção de olefinas de cadeia linear partir de componentes do biodiesel

Programa:

Área Tecnológica Petroquímica

Tipo de despesa:

P&D contratadas junto às Instituições de Pesquisa e Desenvolvimento credenciadas pela ANP.

Prazo de Execução:

24 meses.

Objetivo:

O objetivo deste projeto é o estudo em escala de laboratório do processo de produção de uma corrente olefínica de cadeias lineares na faixa de C₁₀ a C₁₃ a partir de componentes do biodiesel e olefinas leves de corte C₄ de craqueamento.

Justificativa:

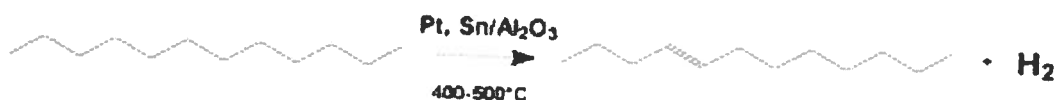
O Brasil é um expoente mundial na produção de bioetanol e biodiesel para a utilização como combustíveis automotivos. Entretanto, de certas frações do biodiesel podem-se obter produtos de valor agregado muito maior que os combustíveis, tais como alfa-olefinas e ésteres ômega insaturados, que são insumos, por exemplo, para a indústria de polímeros. Com este projeto, pretende-se obter olefinas de cadeia linear na faixa de C₁₀ a C₁₃ pela reação de metátese de componentes do biodiesel, mais especificamente, o oleato de metila, com olefinas presentes em correntes C₄ de craqueamento.

A indústria de detergentes utiliza olefinas de cadeia linear na faixa de C₁₀ a C₁₃ como insumo para a produção de LAB (alquilbenzenos de cadeia linear), que são posteriormente sulfonados para formar os LABSA (alquilbenzenos de cadeia linear sulfonados). Os LABSA são surfactantes biodegradáveis amplamente utilizados na indústria de detergentes. Este processo é conhecido como PACOL, e suas 3 etapas estão mostradas na Figura 1.

Processo PACOL

1ª ETAPA: Desidrogenação de corrente de n-parafinas C₁₀-C₁₃ a respectivas olefinas

Pacol-reação de desidrogenação



2ª ETAPA: Alquilação de benzeno com olefinas n-C₁₀-C₁₃ (produção de Linear Alquil Benzeno - LAB)

Reação de Alquilação



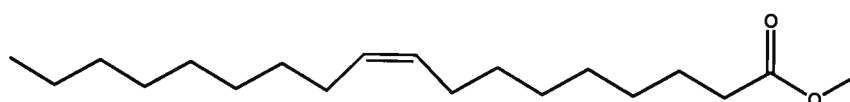
3ª ETAPA: Sulfonação dos alquilbenzenos (produção de Linear Alquil Benzeno Sulfonado - LABSA)

Figura 1: Etapas do Processo PACOL

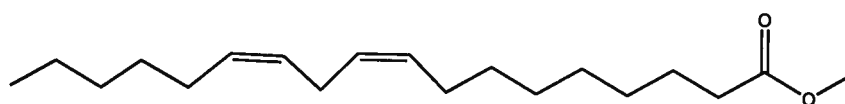
A corrente olefínica utilizada na segunda etapa do processo PACOL (Figura 1) provém da desidrogenação catalítica de n-parafinas. O conteúdo de iso-parafinas está limitado a 10%, pois apenas as de cadeia linear são biodegradáveis. Assim, a matéria-prima para a primeira etapa deve advir de um petróleo parafínico com alto conteúdo de parafinas de cadeia linear, como o petróleo baiano. Entretanto, as reservas nacionais

deste tipo de petróleo vêm escasseando e uma fonte de matéria-prima alternativa, ainda que para substituir parcialmente a carga, é altamente desejável.

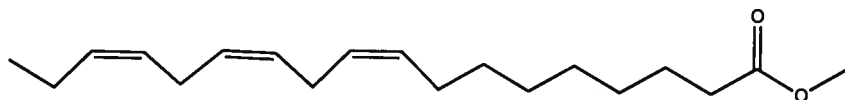
A rota principal para a produção de biodiesel é a transesterificação de triglicerídeos de origem animal ou vegetal com o metanol, resultando em ésteres metílicos de ácidos graxos conhecidos como FAME (da abreviação do inglês *Fatty Acid Methyl Ester*). Desses triglicerídeos, vários apresentam cadeias insaturadas com 18 átomos de carbono, tais como a oleica, a linoleica e a linolênica, que após transesterificação com metanol dão origem aos FAME oleato de metila (1), linoleato de metila (2) e linoleneato de metila (3).



oleato de metila (1)



linoleato de metila (2)



linoleato de metila (3)

O teor médio dessas cadeias para os triglicerídeos obtidos de certas plantas cultivadas no Brasil estão apresentados na Tabela 1. A cultura da palma (dendê) tem ganhado espaço no Brasil, especialmente no Estado do Ceará, que tem latitudes similares às da Indonésia, líder mundial na produção de óleo de palma. A produtividade da palma e seu conteúdo de cadeias oleicas são elevados, e tem relativamente baixos teores de cadeias poli-insaturadas, o que o torna particularmente interessante no contexto deste projeto. Entretanto a soja e o pinhão-manso são também alternativas viáveis.

Tabela 1: Teor de cadeias insaturadas em triglicerídeos de cultivos selecionados

Triglicerídeos	% Cadeia oleica	% Cadeia linoleica	% Cadeia linolênica
Soja	19-30	44-62	4-11
Canola	53-70	15-30	0
Girassol	14-42	46-75	<1
Palma (dendê)	38-39	10	0,4
Pinhão-manso	41-44	35-38	0,2

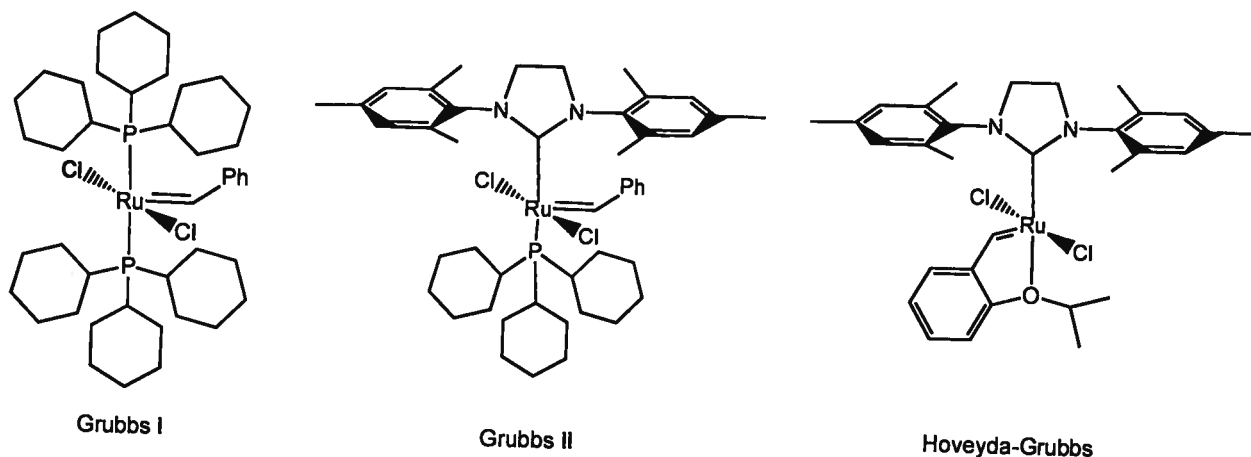
Os ésteres 1-3 podem ser usados para a obtenção de produtos de interesse para a indústria petroquímica e de polímeros, atingindo um valor agregado muito maior que os combustíveis. Uma das reações químicas empregadas nesta transformação é conhecida como metátese de olefinas, que é amplamente utilizada na indústria petroquímica para a transformação de olefinas, pelo emprego de catalisadores heterogêneos. Um desenvolvimento notável foi recentemente realizado pela *Mitsui Chemicals* na transformação do eteno em propeno para atender a demanda asiática

desta olefina. Parte do eteno é dimerizado a 1-buteno com catalisadores de níquel. O 1-buteno é isomerizado a 2-buteno e este é combinado com o eteno para produzir o propeno, como mostrado Na Figura 2. No processo, é utilizado um catalisador heterogêneo de molibdênio.



Figura 2: Reação de produção de propeno a partir da metátese de olefinas

Entretanto, os catalisadores heterogêneos não são adequados para cargas contendo produtos oxigenados como os FAME. Para este tipo de carga devem ser empregados os catalisadores menos oxofílicos, que são os complexos de rutênio, como catalisadores de *Grubbs* e análogos, exemplificados a seguir.



A tecnologia de metátese aplicada a biorrefinarias utilizando este tipo de catalisadores foi demonstrada em escala industrial: uma biorrefinaria de classe mundial, localizada em *Gresik*, Indonésia, entrou em operação em julho de 2013, com capacidade de 180.000 kta. A empreitada foi realizada através de uma associação entre as empresas *Wilmar International*, produtora de óleo de palma, e a *Elevance Renewable Sciences*, detentora da tecnologia em metátese. Um ponto de destaque é que o investimento inicial foi relativamente baixo para o porte da empreitada, sendo da ordem de quarenta milhões de dólares. Isto se deve às condições suaves que a tecnologia baseada em metátese requer: as pressões são ligeiramente superiores à atmosférica e as temperaturas na faixa de 60-70°C.

Na Figura 3 é mostrada a reação do oleato de metila com uma corrente petroquímica C₄, composta principalmente de 1-buteno, 2-buteno e butano.

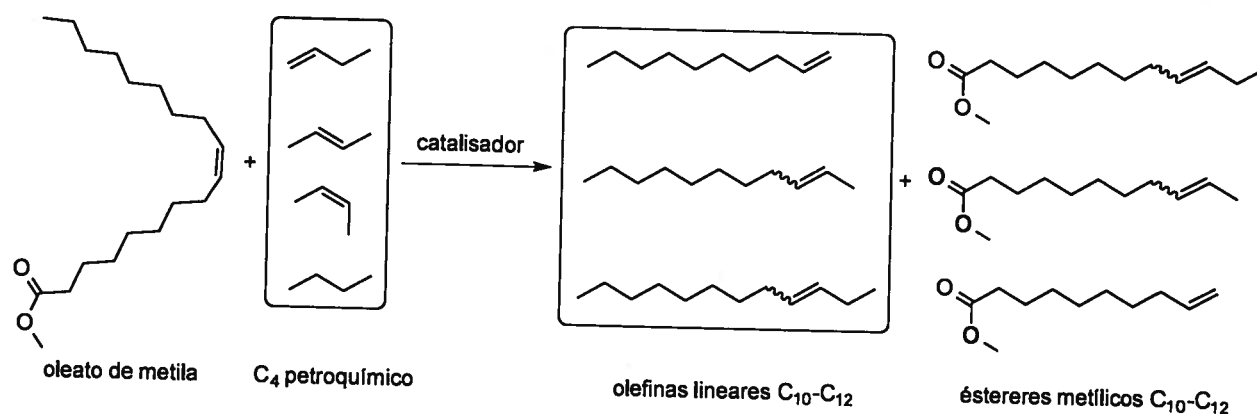


Figura 3: Esquema reacional para produção de olefinas C₁₀-C₁₂ por metátese do oleato de metila e butenos de corte C₄ de craqueamento

Como produtos desta reação são formadas olefinas C₁₀-C₁₂ com elevado conteúdo de cadeias lineares. Esta fração, que é facilmente separada dos ésteres coproduzidos, pode ser adicionada diretamente (*drop-in*) na carga da segunda etapa do processo PACOL, com as seguintes vantagens:

- São oriundas de matéria-prima renovável produzidas em grande escala no Brasil;
- O teor de cadeias lineares é maior que as oriundas do petróleo e podem ser utilizadas para ajustar a especificação das últimas;
- As condições para sua produção envolvem temperaturas bastante inferiores à desidrogenação de parafinas (60-70°C vs 400-500°C) e a pressão de operação é inferior a 7 bar.

Da fração olefínica, o 1-deceno é particularmente valioso, por ser um insumo na produção de lubrificantes sintéticos através da trimerização. Tendo a menor temperatura de ebulição do conjunto, sua separação é relativamente simples. Por outro lado, as olefinas de cadeia C₁₁-C₁₂ são mais desejáveis para o processo PACOL.

Os outros coprodutos desta reação, ésteres metílicos de cadeia C₁₀-C₁₂, podem simplesmente ser reincorporados na cadeia de biodiesel ou serem utilizados em aplicações de maior valor agregado. Há várias menções na literatura de sua utilização para a produção de monômeros de poliamidas, precursores de defensivos agrícolas e outras aplicações.

O coordenador do projeto, Prof. Eduardo Nicolau dos Santos, tem considerável experiência na metátese de olefinas: passou seu ano sabático na *University of Ottawa-Canadá*, no grupo da Professora *Deryn Fogg*, uma especialista de reputação mundial na área, orientou duas teses de doutorado e uma dissertação de mestrado envolvendo o tema, é autor de dois capítulos de livro e recentemente publicou um trabalho no prestigiado *Journal of the American Chemical Society*. Este trabalho foi escolhido pela assessoria de imprensa da *American Chemical Society* para a divulgação de nota à imprensa em janeiro de 2013. O desenvolvimento do projeto "Obtenção de 1-deceno a partir de componentes do biodiesel empregando a metátese de olefinas" – celebrado entre a UFMG e a PETROBRAS através do Termo de Cooperação no 0050.0090880.14.9, preparou em vários aspectos o grupo de pesquisa a desenvolver o projeto em epígrafe.

Condições de infraestrutura

O Departamento de Química – ICEX – UFMG (DQ) conta com um bom parque instrumental e serão destacados aqueles que serão utilizados na execução do projeto.

- Análise Elementar Perkin Elmer CHNS;
- Ressonância Magnética Nuclear (Bruker 200 MHz e 400 MHz);
- Espectrômetros de IV e UV-Vis;
- HPLC com detectores UV.

O grupo conta com vários equipamentos de médio porte já adquiridos e que serão utilizados no projeto. Destacam-se:

- Cromatógrafo a Gás com Detector de Massas;
- Cromatógrafo a gás com injetor do tipo PTV e detector FID;
- Caixa seca com luvas para atmosfera inerte (*Glove-Box*);
- Mini-destilador do tipo *spinning-band*;
- Reatores em aço para pressões de até 80 atm;
- Destilador do tipo *Kuegelhor*.

Resultados Esperados:

- Adquirir conhecimento na tecnologia de produção de olefinas C₁₀-C₁₂ com elevado conteúdo de cadeias lineares de interesse para a produção de surfactantes, a partir de componentes do biodiesel e de olefinas de cadeia curta, empregando a metátese de olefinas;

Mais especificamente, espera-se:

- Selecionar os melhores catalisadores disponíveis comercialmente, que estejam em domínio público ou que cairão em domínio público nos próximos 5 anos;
- Selecionar os melhores aditivos para estabilização dos catalisadores, os melhores solventes e as melhores condições de reação;
- Caracterizar os produtos, coprodutos e subprodutos relevantes, utilizando ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia insaturada (FAME-I), sobretudo o oleato de metila, obtidos comercialmente;
- Obter oleato de metila a partir da destilação de biodiesel;
- Desenvolver um processo de tratamento dos FAME-I ricos em oleato de metila para o abatimento das impurezas que reduzem a atividade do catalisador;
- Estabelecer o processo de separação dos produtos em escala de bancada.

Mecanismos de Acompanhamento de Execução:

O acompanhamento deverá ser realizado através de relatórios técnicos semestrais detalhando os resultados preliminares e um relatório final. Haverá encontros presenciais com a equipe do CENPES com a periodicidade semestral.

Etapas e Cronograma Físico

Etapas

Etapa	Atividades	Duração Prevista (em 24 meses)	
		Início	Término
Etapa 1: Aquisição de reagentes e equipamentos	Atividade 1: Importação de reagentes e equipamentos	1	2
	Atividade 2: Instalação de equipamentos	3	4
	Atividade 3: Treinamento da equipe	1	3
Etapa 2: Estudo da metátese do oleato de metila com butenos purificados	Atividade 1: Determinação dos produtos de reação com buteno-1 em condições iniciais utilizando catalisador de <i>Grubbs</i>	4	5
	Atividade 2: Determinação dos produtos de reação com buteno-2 em condições iniciais utilizando catalisador de <i>Grubbs</i>	6	7
	Atividade 3: Exploração do desempenho de vários catalisadores em condições iniciais com buteno-1 e buteno-2	7	11
	Atividade 4: Variação das condições de reação: temperatura (40-100°C), concentração de catalisador, proporção entre os componentes, solvente, pressão para os três catalisadores de melhor desempenho	11	15
Etapa 3: Estudo da metátese do oleato de metila com mistura de butenos	Atividade 1: Teste comparativo com os melhores catalisadores e melhores condições de reação obtidos na Etapa 2	15	16
	Atividade 2: Otimização das condições de reação para mistura de butenos de origem de craqueamento	16	17
Etapa 4: Estudo da metátese com frações de biodiesel de palma purificadas com mistura de butenos	Atividade 1: Separação da fração oleica de biodiesel e teste em condições iniciais	18	19
	Atividade 2: Estudo de purificação da carga para o abatimento de impurezas relevantes	19	20
	Atividade 3: Aplicação da metátese segundo os parâmetros obtidos nas Etapas 2 e 3	21	22
	Atividade 4: Estudo da separação das olefinas C10-C12	22	23*

* encerramento da execução experimental

Cronograma Físico

ETAPAS	MESES																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	■	■	■	■																				
2			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■							
3																■	■	■						
4																					■	■	■	■

Equipe Executora:

A Tabela 2 mostra os membros da equipe executora, suas áreas de pesquisa e as atuações no projeto.

Tabela 2: Equipe executora do Projeto de Pesquisa

Nome	Titulação	Área de Especialização	Instituição	Horas Semanal	Meses
Prof. Eduardo Nicolau dos Santos	Doutor	Catálise Organometálica	UFMG	5	24
Profissional Júnior (contratado)	Bacharel Químico	Síntese de catalisadores, realização de ensaios catalíticos em escala laboratorial	UFMG	30	24
Técnico de Nível Médio I (contratado)	Técnico em Química	Apoio técnico ao projeto. Auxílio síntese, ensaios catalíticos e análise de produtos	UFMG	40	24

Orçamento	
Despesas de Capital	
Equipamento e material permanente	102.000,00
Obras e instalações	15.000,00
Total: (15%)	117.000,00
Despesas Correntes	
Material de consumo	98.000,00
Pessoal não vinculado	347.000,00
Pessoal vinculado	102.000,00
Serviços de Terceiros e Pessoa Jurídica	102.000,00
Total: (85%)	649.000,00
Total Geral: (100%)	766.000,00

Referências bibliográficas

1. <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2013/07/18/elevance-and-wilmar-begin-commercial-shipments-of-biobased-chemicals-from-newly-commissioned-refinery/> acessado em 09 de novembro de 2013.

PARECER

Projeto de Pesquisa

“Olefinas C12 para a produção de químicos”

Prof. Dr. Eduardo Nicolau dos Santos

Departamento de Química da UFMG

À CÂMARA DEPARTAMENTAL

No dia 11 de novembro de 2016, recebi da chefia deste departamento uma solicitação de aprovação pela Câmara Departamental do projeto “Olefinas C12 para a produção de químicos”. O projeto apresentado tem como foco a utilização da metátese de olefinas catalisada por complexos de rutênio, área em que o prof. Dr. Eduardo Nicolau dos Santos desenvolve, com sucesso, projetos pesquisas há mais de uma década neste Departamento. Cabe citar, que o projeto proposto possui um plano de trabalho já aprovado pelo gestor do CENPES (Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello), órgão pertencente à Petrobras financiadora do projeto em análise. Considerando que o proponente é professor titular nesta instituição, e possui ampla experiência na área de pesquisa do projeto, bem como infraestrutura e financiamento para um adequado desenvolvimento do projeto, dou parecer favorável à aprovação desta solicitação junto à Câmara Departamental.

Hállen Daniel Rezende Calado
Prof. Dra. Hállen Daniel Rezende Calado
DEP. QUÍMICA - ICEx - UFMG
SIAPE 1814 933