CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
VICTOR MATHEUS SILVEIRA PEREIRA

ESTUDO DE PROCESSOS PARA A OBTENÇÃO DE TRIACETINA A PARTIR DE GLICEROL

São Bernardo do Campo
2018

VICTOR MATHEUS SILVEIRA PEREIRA

ESTUDO DE PROCESSOS PARA A OBTENÇÃO DE TRIACETINA A PARTIR DE GLICEROL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, orientado pelo Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi.

São Bernardo do Campo

2018

Pereira, Victor Matheus Silveira.
Estudo de processos para a obtenção de triacetina a partir de glicerol / Victor Matheus Silveira Pereira. São Bernardo do Campo, 2018.
97 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi.

1. Acetilação de glicerol. 2. Biodiesel. 3. Triacetina. 4. Coluna de destilação reativa. I. Novazzi, Luís Fernando, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Victor Matheus Silveira Pereira **Matrícula:** 416112-1

Título do Trabalho: Estudo de processos para a obtenção de triacetina a partir de glicerol.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Luis Fernando Novazzi

Data da realização da defesa: 02/03/2018

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 02 / 03 / 2018.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luis Fernando Novazzi Ass.: _____

Prof. Dr. José Luís de Paiva Ass.: _____

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

A Deus, à minha família e a todos que acreditam em seus sonhos, tudo é possível, basta não ter medo de voar.

“Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocamos nela corre por nossa conta”

Chico Xavier

RESUMO

Com a disseminação da utilização de combustíveis renováveis, a produção de biodiesel aumentou muito nas últimas décadas. Em função disto, o glicerol, um subproduto dessa produção, tornou-se abundante no mercado químico, passando a ter um baixo valor de venda. Uma rota rentável para o beneficiamento do glicerol é a conversão dele em triacetina, via processo de acetilação. A triacetina é um importante acetato utilizado como aditivo de combustível, aditivo alimentar, produção de plásticos biodegradáveis, dentre outros. Por esse motivo, o presente trabalho tem como intuito estudar o processo de produção de triacetina a partir do glicerol, simulando duas diferentes topologias: uma delas combinando um reator de mistura perfeita e uma coluna de destilação e a outra envolvendo uma coluna de destilação reativa. Foram obtidas as energias livre de Gibbs para acetilação do glicerol e dos seus produtos para três modelos cinéticos, disponibilizados na literatura, usando como catalisador ácido acético em excesso, ácido sulfúrico e *Amberlyst-15*. O modelo com catálise de excesso de ácido acético apresentou os melhores resultados para os produtos, com baixos erros quando comparado aos dados de Gibbs apresentados na literatura. O sistema reacional foi representado por três reações de equilíbrio, nas quais são conduzidas acetilações sucessivas. A fim de se avaliar a influência da temperatura sobre a seletividade e a conversão nesse sistema, fez-se uma varredura em Matlab, num modelo matemático em batelada, simulado até se atingir o equilíbrio. Esse mapeamento mostrou que é interessante se trabalhar com temperatura próxima a 373 K, o que leva a razoável conversão e boa seletividade. As topologias de processo foram simuladas em AspenPlus, utilizando o NRTL como pacote termodinâmico. Configurações para a coluna reativa foram simuladas, realizando analises com a alimentação dos produtos sendo feita nos mesmo estágio de alimentação, em estágios diferentes e utilizando dois elementos de arraste na coluna reativa, acetado de isobutila e hexano. Essas simulações mostraram que o emprego de coluna de destilação reativa com alimentação em pratos diferentes proporcionaram conversão de quase 75% de glicerina e com consumo específico de utilidade quente e fria de 4,0 e 3,9 $MJ \cdot kg^{-1}$, respectivamente. Essa foi a maior conversão nos sistemas estudados e, além disso, com os menores consumos específicos de energia.

Palavras Chaves: Acetilação de glicerol. Biodiesel. Triacetina. Coluna de destilação reativa.

ABSTRACT

With the growth of the use of renewable fuels, biodiesel production has increased remarkably in the last decades. Thus, glycerol, a byproduct of this production has become abundant in the chemical market, with low market value. The conversion of glycerol into triacetin via acetylation process is a cost-effective route. Triacetin is an important acetate used as fuel additive, food additive, production of biodegradable plastics, among others. Then, this work aims to study triacetin production process from glycerol, simulating two different topologies: one combining a perfect mixing reactor and one distillation column; and the other involving a reactive distillation column. They were obtained the Gibbs free energy for glycerol acetylation and its products to three kinetic models available in the literature, using excess acetic acid, sulfuric acid and *Amberlys-15* as the catalyst. The model with catalysis of excess acetic acid showed the best results for the products, with low errors when compared to the data of Gibbs presented in the literature. The reaction system was represented by three equilibrium reactions, where successive acetylations are conducted. A mathematical batch model was simulated in Matlab, until the chemical equilibrium was reached, in order to evaluate the influence of temperature on the selectivity and conversion of the system. This mapping suggested that working with a temperature close to 373 K because it leads to reasonable conversion and good selectivity. The process topologies were simulated by AspenPlus using NRTL as a thermodynamic package. Configurations for the reactive column were simulated, performing analyzes with the feed of the products being done in the same feeding stage, in different stages and using two entrainer, isobutyl acetate and hexane. These simulations showed that the use of a reactive distillation column with feed in different stages led to glycerol conversion of almost 75 % and with specific consumption of hot and cold utility of 4.0 and 3.9 $MJ \cdot kg^{-1}$ respectively. This was the highest conversion in the studied systems and, in addition, with the lowest specific energy consumption.

Keywords: Acetylation of glycerol. Biodiese. Triacetin. Distillation reactive column.

LISTA DE SÍMBOLOS

AIB	Acetado de Isobutila	
AcA	Ácido acético	
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis	
Q	Carga térmica	$kJ \cdot kmol^{-1}$
C	Concentração	$mol \cdot L^{-1}$
k	Constante cinética	h^{-1}
K_{eq}	Constante de equilibrio quimico	
R	Constante geral dos gases	$J \cdot mol \cdot K^{-1}$
ε	Consumo energético especifico	$MJ \cdot kg^{-1}$
X	Conversão de Glicerol	%
DAG	Diacetina	
E	Energia de Ativação	$J \cdot mol^{-1}$ ou $kJ \cdot mol^{-1}$ ou $cal \cdot mol^{-1}$
ΔG	Energia livre de Gibbs	$J \cdot mol^{-1}$ ou $kJ \cdot mol^{-1}$
N_a	Estágio de alimentação	
A	Fator pré-exponencial	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
GLY	Glicerol	
HEX	Hexano	
IPP	International Process Plants	
®	Marca registrada	
MAG	Monoacetina	
NRTL HOC	Non-random two-liquid model	

n	Número de mols	
N	Número total de estágios	
rec	Percentual de recuperação de água	
P	Pressão	bar
a	Quantidade de agente de arraste	
d	Razão de destilado	
r_r	Razão de refluxo	
CSTR	Reator de mistura perfeita	
Y	Redimento por componente	%
S	Seletividade	
T	Temperatura	K
t	Tempo	s
TAG	Triacetina	
F	Vazão de alimentação	
D	Vazão de destilado	
L_L	Vazão de líquido	
$\dot{m}$	Vazão mássica	$kg \cdot h^{-1}$
r	Velocidade da reação	$mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$
f	Parâmetro de relação entre os reagente, glicerol e ácido acético	
p	Parâmetro de relação entre os produtos com a quantidade de água gerada	

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Publicações de artigos no mundo sobre glicerol/biodiesel 20
Figura 2 – Evolução da produção de biodiesel no Brasil 21
Figura 3 – Glicerol como uma plataforma química 23
Figura 4 – Desidratação do glicerol 24
Figura 5 – Redução do glicerol 24
Figura 6 – Oxidação do glicerol 25
Figura 7 – Cetalização do glicerol 25
Figura 8 – Eterificação do glicerol 26
Figura 9 – Acetalização do glicerol 26
Figura 10 – Carbonatação do glicerol 27
Figura 11 – Grupo funcional acetil 27
Figura 12 – Esquema reacional da acetilação do glicerol 29
Figura 13 – Fluxograma industrial para obtenção de triacetina 31
Figura 14 – Coluna de destilação reativa 36
Figura 15 – Comparação dos dados experimentais reportados por Gelosa; Ramaioli; Valente (2003) (a) com o modelo cinético de Hung et al. (2014) (b) 38
Figura 16 – Fluxograma para escolha do pacote termodinâmico 44
Figura 17 – Fluxograma de processo topologia 1 45
Figura 18 – Fluxograma de processo topologia 2 47
Figura 19 – Zona reativa e de separação em coluna reativa 48
Figura 20 – Fluxograma de processo com alimentação em pratos diferentes para a produção de triacetina 49
Figura 21 – Influência da temperatura sobre os equilíbrios químicos do modelo cinético 1 ... 52
Figura 22 – Gráfico de Keq em função da temperatura para o modelo 2 54
Figura 23 – Gráfico de Keq em função da temperatura para o modelo 3 56
Figura 24 – Cinética da reação de acetilação de GLY com excesso AcA à 393 K 58
Figura 25 – Conversão de glicerol e seletividade em triacetina em função da temperatura 58
Figura 26 – Rendimento por componente em função da temperatura 59
Figura 27 – Fração molar na saída do reator CSTR 60
Figura 28 – Recuperação de água no topo da coluna 61
Figura 29 – Efeito da pressão na coluna de destilação para a recuperação de água no topo.... 61

Figura 30 – Influência do número de estágios e do prato de alimentação na seletividade em TAG 62
Figura 31 – Influência do número de estágios e do prato de alimentação na recuperação de água 63
Figura 32 – Perfil das frações molares da fase liquida ao longo da coluna de destilação reativa 64
Figura 33 – Perfil das frações molares de MAG, DAG e TAG na fase líquida da coluna de destilação reativa 65
Figura 34 – Seletividade de triacetina na coluna de destilação reativa 65
Figura 35 – Efeito na seletividade em TAG e da conversão de GLY com alimentação de AcA realizada no vigésimo estágio 66
Figura 36 – Efeito na seletividade em TAG e da conversão de GLY com alimentação de AcA no décimo quinto estágio 67
Figura 37 – Efeito na seletividade em TAG e da Conversão em GLY com alimentação de AcA no décimo estágio 67
Figura 38 – Frações molares dos componentes da reação de acetilação do glicerol ao longo da coluna de destilação reativa com alimentação dos reagentes em estágios diferentes 69
Figura 39 - Perfil das frações molares de MAG, DAG e TAG na fase líquida da coluna de destilação reativa com alimentação dos reagentes em estágios diferentes. 69
Figura 40 – Seletividade em TAG ao longo da coluna de destilação reativa com alimentação dos reagentes em estágios diferentes 70
Figura 41 – Seletividade em TAG e conversão de GLY em presença do elemento de arraste AIB 71
Figura 42 – Influência nos gastos energéticos específicos em presença de acetato de isobutila como elemento de arraste. 71
Figura 43 – Recuperação de água no topo em presença do elemento de arraste AIB. 72
Figura 44 – Variação de temperatura ao longo da coluna reativa e efeito do elemento de arraste AIB 73
Figura 45 – Relação do parâmetro p em ausência e presença do elemento de arraste 100 % AIB ao longo da coluna reativa 74
Figura 46 – Frações molares da fase liquida na coluna reativa em presença do elemento de arraste HEX 75

Figura 47 – Frações molares de MAG, DAG e TAG ao longo da coluna reativa com o elemento de arraste AIB 75
Figura 48 – Seletividade de TAG ao longo da coluna reativa em presença de AIB como elemento de arraste 76
Figura 49 – Seletividade em TAG e conversão de GLY em presença do elemento de arraste HEX 77
Figura 50 – Influência nos gastos energéticos específicos em presença de AIB como elemento de arraste 78
Figura 51 – Recuperação de água no topo em presença do elemento de arraste HEX 79
Figura 52 – Variação de temperatura ao longo da coluna reativa com o uso do elemento de arraste HEX 80
Figura 53 – Relação do parâmetro p em ausência e presença do elemento de arraste HEX ao longo da coluna reativa 80
Figura 54 – Frações molares da fase liquida na coluna reativa em presença do elemento de arraste HEX 81
Figura 55 – Frações molares de MAG, DAG e TAG ao longo da coluna reativa com o elemento de arraste HEX 82
Figura 56 – Seletividade de TAG ao longo da coluna reativa em presença de HEX 82
Figura 57 – Perfil de temperatura ao longo da coluna reativa 84
Figura 58 – Perfil de temperatura ao longo da coluna reativa com alimentação dos reagentes no mesmo prato e em pratos diferentes 86
Figura 59 – Pseudo velocidade de reação ao longo da coluna reativa 87
Figura 60 – Comparação do parâmetro p para os elementos de arraste AIB e HEX 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do glicerol à temperatura de 298 K 22
Tabela 2 – Catalisadores usados na acetilação do glicerol com ácido acético 32
Tabela 3 – Propriedades químicas e físicas da TAG à temperatura de 298 K 34
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos da reação de acetilação do glicerol 37
Tabela 5 – Fatores cinéticos para acetilação do glicerol com ácido acético em excesso (modelo1) 41
Tabela 6 – Fatores cinéticos para acetilação do glicerol com ácido sulfúrico (modelo 2) 41
Tabela 7 – Fatores cinéticos para acetilação do glicerol com Amberlyst 15 (modelo 3) 41
Tabela 8 – Parâmetros estudados na coluna de destilação acoplada ao reator de mistura perfeita 46
Tabela 9 – Condições processuais para a topologia 1 46
Tabela 10 – Quantidade dos elementos de arraste utilizado na reação de acetilação do glicerol 51
Tabela 11 – Energias livres de Gibbs para o sistema reacional do modelo 1 53
Tabela 12 – Dados de Energia de Gibbs por componente para o modelo 1 53
Tabela 13 – Comparação da energia de Gibbs calculada com a NIST para o modelo 1 54
Tabela 14 – Dados de Energia de Gibbs para o sistema reacional do modelo 2 54
Tabela 15 – Dados de Energia de Gibbs por componente para o modelo 2 55
Tabela 16 – Comparação da energia de Gibbs calculada com a NIST para o modelo 2 55
Tabela 17 – Dados de Energia de Gibbs para o sistema reacional do modelo 3 56
Tabela 18 – Dados de Energia de Gibbs por componente para o modelo 3 56
Tabela 19 – Comparação da energia de Gibbs calculada com a NIST para o modelo 3 57
Tabela 20 – Resultados ótimos de seletividade em TAG e conversão em GLY para coluna reativa com alimentação em estágios diferentes 68
Tabela 21 – Tabela comparativa das Topologias 1 e 2 83
Tabela 22 – Comparação das seletividades no reator de mistura e na coluna reativa 84
Tabela 23 – Parâmetros εc e εr para topologia 1 e 2 85
Tabela 24 – Comparação da produção de TAG em coluna reativa com alimentação no mesmo estágio e em estágios diferentes 86
Tabela 25 – Comparação de S na produção de triacetina em coluna reativa com alimentação dos reagentes no mesmo estágio e em estágios diferentes 87
Tabela 26 – Parâmetros εc e εr para coluna reativa com diferentes configurações 88

Tabela 27 – Tabela comparativa para coluna reativa em presença de elemento de arraste 88
Tabela 28 – Seletividade dos principais produtos utilizando HEX como elemento de arraste 89
Tabela 29 – Parâmetros εc e εr para coluna reativa em presença de HEX 90
Tabela 30 – Comparação dos gastos energéticos dos quatro processos estudados 90

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO ... 17
2 OBJETIVOS ... 18
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS ... 18
2.2 OBJETIVO GERAL ... 18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ... 19
3.1 BIODIESEL ... 19
3.2 GLICEROL ... 21
3.2.1 Desidratação do glicerol ... 24
3.2.2 Redução do glicerol ... 24
3.2.3 Oxidação do glicerol ... 25
3.2.5 Eterificação do glicerol ... 25
3.2.6 Acetalização do glicerol ... 26
3.2.7 Carbonatação do glicerol ... 27
3.3 ACETILAÇÃO DO GLICEROL ... 27
3.3.1 Acetilação do glicerol via catálise heterogênea ... 31
3.3.2 Acetilação do glicerol via catálise homogênea ... 33
3.3.3 Aplicações da triacetina ... 33
3.4 COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA PRODUÇÃO DE TRIACETINA ... 34
4 METODOLOGIA ... 40
4.1 ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO QUÍMICO DA REAÇÃO DE ACETILAÇÃO DO GLICEROL ... 40
4.2 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS ... 43
4.3 TOPOLOGIA DOS PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE TRIACETINA ... 44
4.3.1 Topologia 1 ... 45
4.3.2 Topologia 2 ... 47
4.3.2.1 Alimentação dos reagentes em pratos diferentes na coluna de destilação reativa ... 49
4.3.2.2 Utilização de elemento de arraste na coluna de destilação reativa ... 50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO ... 52
5.1 COMPARAÇÃO DO EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES DE ACETILAÇÃO ... 52
5.1.1 Estudo cinético da acetilação do glicerol com ácido acético em excesso ... 57
5.2 ANÁLISE DAS TOPOLOGIAS DE PROCESSO ... 59
5.2.1 Produção de TAG em reator de mistura perfeita com ácido acético em excesso ... 60

5.2.2 Produção de triacetina em coluna de destilação reativa 62
5.2.3 Produção de TAG em coluna reativa com alimentação de reagentes em pratos diferentes 66
5.2.4 Produção de TAG em coluna reativa em presença de elemento de arraste 70
5.3 COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS 83
5.3.1 Comparação da produção de triacetina em reator de mistura perfeita e coluna de destilação reativa 83
5.3.2 Comparação da produção de triacetina em coluna de destilação reativa com alimentação no mesmo estágio e em estágios diferentes 85
5.3.3 Comparação da produção de triacetina em coluna de destilação reativa em ausência e presença de elemento de arraste 88
5.3.4 Comparação dos processos 90
6 CONCLUSÃO 92
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 93
REFERÊNCIAS 94

1 INTRODUÇÃO

Em virtude da diminuição de reservas de petróleo no mundo e levando em consideração que a maior parte dos combustíveis utilizados são de origem fóssil, surge a necessidade de se encontrar outras fontes de energia. Uma alternativa é a utilização de biocombustíveis, como por exemplo biodiesel e bioetanol, que possuem como vantagens a diminuição do impacto ambiental, proporcionando baixas taxas de emissões de gases de efeito estufa. (DEMIRBAS, 2009).

O biodiesel é formado pela reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool. (FARINHA; CAIADO; CASTANHEIRO, 2013). Segundo Quispe; Conrado; Carvalho (2013), o biodiesel se destaca por possuir como matéria-prima fontes renováveis abundantes, como por exemplo matéria orgânica animal e diversas substâncias oleaginosas. O principal subproduto gerado da reação de produção de biodiesel é o glicerol. Portanto, com o incentivo ao uso de biocombustíveis, espera-se um aumento na produção de biodiesel e, em função disso, um aumento da oferta de glicerol no mercado. (MOTA; PINTO, 2017).

Devido ao aumento da disponibilidade de glicerol no mercado, procuram-se destinações rentáveis para beneficiá-lo, uma vez que ele pode ser aplicado em diversos setores industriais, como polímeros para construção, explosivos e aditivo para alimentação animal, por exemplo (MEIRELES; PEREIRA, 2013). Um dos derivados importantes do glicerol é a triacetina (TAG), que pode ser utilizada como aditivo para biodiesel e em produtos farmacêuticos. (SERRA et al., 2016)

A triacetina é formada através da acetilação do glicerol em presença de catálise ácida, podendo ser homogênea ou heterogênea. Um dos problemas deste processo é a limitação que existe na formação de triacetina, em virtude do equilíbrio químico, desfavorecendo a formação de produtos. Com o objetivo de superar essas barreiras reacionais, catalisadores e modificações no processo industrial vêm sendo testados na literatura. (OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017).

Com base neste cenário, o presente projeto tem como objetivo simular a reação de acetilação do glicerol, catalisada por excesso de ácido acético, estudando-se topologias de processos diferentes (GALAN et al., 2009).

2 OBJETIVOS

Nesta seção são abordados os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse trabalho são:

a) estudar a cinética e o equilíbrio químico das reações envolvidas no processo de acetilação de glicerol e obtenção de triacetina;

b) estudar configurações de processos diferentes para produção de triacetina, avaliando a produção de triacetina via reator de mistura acoplado a uma coluna de destilação e via coluna de destilação reativa;

c) estudar configurações na coluna de destilação reativa para produção de triacetina;

d) comparar os gastos energéticos específicos dos processos estudados.

2.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar e simular rotas de síntese de triacetina a partir da acetilação de glicerol, comparando diferentes configurações de processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção se faz um apanhado da literatura sobre o biodiesel, sobre o aumento da oferta de glicerol, vinculada com o aumento da produção de biodiesel e as aplicações. Uma delas é a triacetina, na qual se usa como matéria-prima o glicerol proveniente do biodiesel.

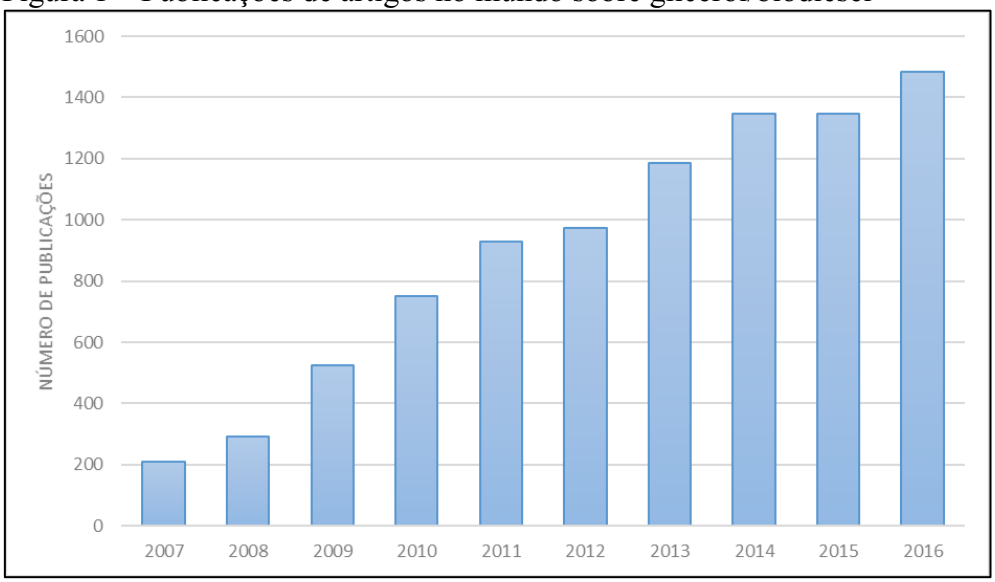
3.1 BIODIESEL

Atualmente o biodiesel é um dos biocombustíveis mais utilizados no mundo e, por ter como matérias-primas fontes renováveis, se difundiu amplamente no final do século XX e início do século XXI. É um biocombustível com grande apelo ambiental e com bom potencial na substituição dos combustíveis de origem fóssil. (KALE et al., 2015), (MOTA; MONTEIRO, 2013), (CASAS et al., 2010). Dentre as fontes renováveis usadas para obtenção desse composto, têm-se diversas substâncias oleaginosas, como por exemplo babaçu, soja, girassol e mamona, além de matéria orgânica animal, como sebo suíno e bovino. (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013)

O biodiesel é produzido pela transesterificação de triglicerídeos com álcool, sendo o etanol e o metanol os mais utilizados, sob catálise básica. (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016). Os catalisadores comumente utilizados nesta reação são hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). (ZHOU; ZAINI; ADESINA, 2013). Segundo Gonçalves; Perez; Ângelo (2009) na produção de biodiesel forma-se também glicerol, representando 10% em massa do produto desejado.

Na Figura 1 é possível ver uma prospecção de artigos publicados nos últimos 10 anos, com palavras-chave “glicerol/biodiesel” na plataforma do *Science Direct*, evidenciando o aumento de interesse no tema.

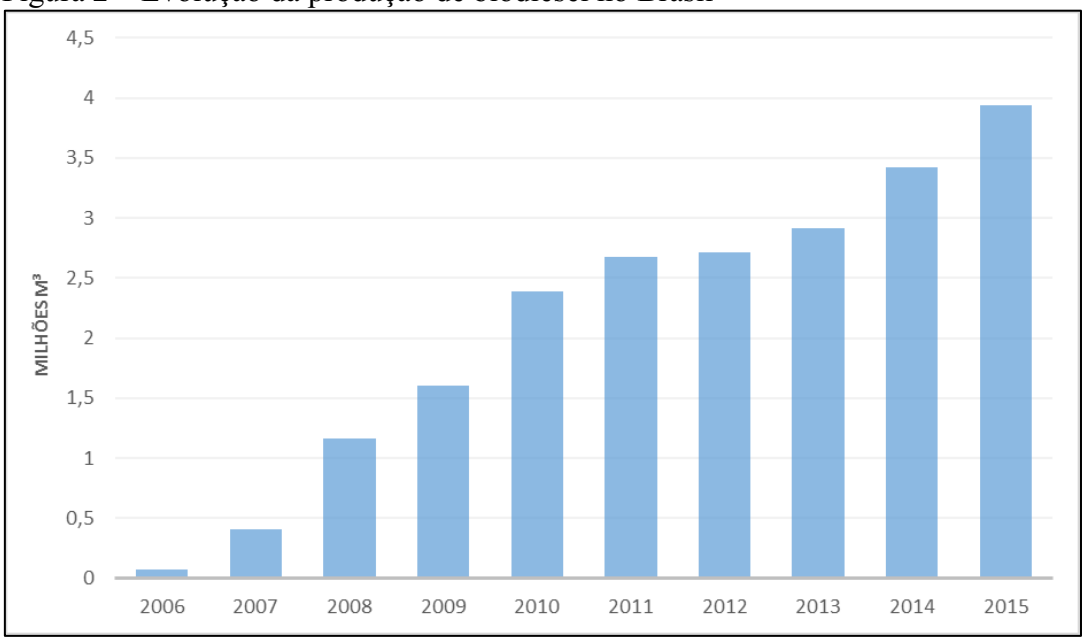
Figura 1 – Publicações de artigos no mundo sobre glicerol/biodiesel



Fonte: Autor

No Brasil, em virtude da grande variedade de matérias-primas para produção de biodiesel, como grãos e gordura animal, a Nação intensifica gradativamente os estudos e utilizações desse biocombustível, em substituição do diesel obtido por fontes não renováveis. (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Alguns programas nacionais foram criados para melhorar e disseminar essa ideia, como o PROBIODIESEL, por exemplo (GONÇALVES; PEREZ; ÂNGELO, 2009). O B5, uma mistura contendo 5% de biodiesel no diesel, foi implementado em 2005 e, através de uma lei sancionada pela Presidente da República em 2016, o índice de biodiesel no diesel poderá chegar em até 15% em 2019. O biodiesel, no Brasil, teve um crescimento cerca de 5000% em um espaço de 10 anos, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 – Evolução da produção de biodiesel no Brasil



Fonte: ANP, 2016

Em função do grande aumento esperado na produção de biodiesel no país e no mundo, alternativas para o uso do glicerol estão sendo estudadas, além de que o mesmo é uma matéria-prima relevante para a obtenção de outros produtos químicos (MOTA; PINTO, 2017).

3.2 GLICEROL

Foi identificado primeiramente em 1779 pelo químico farmacêutico sueco Carl Scheel, que separou o glicerol de um meio reacional contendo uma mistura de letargo (óxido de chumbo) e azeite de oliva com o aquecimento do sistema (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). É um tri álcool, nomeado pela IUPAC como "*propano-1,2,3-triol*" e comercializado como glicerina, quando possuir uma pureza maior que 95%. É encontrado no estado líquido com aspecto incolor e viscoso, possuindo um sabor adocicado (MOTA; PINTO, 2017). A Tabela 1 mostra algumas propriedades físicas e químicas do glicerol.

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do glicerol à temperatura de 298 K

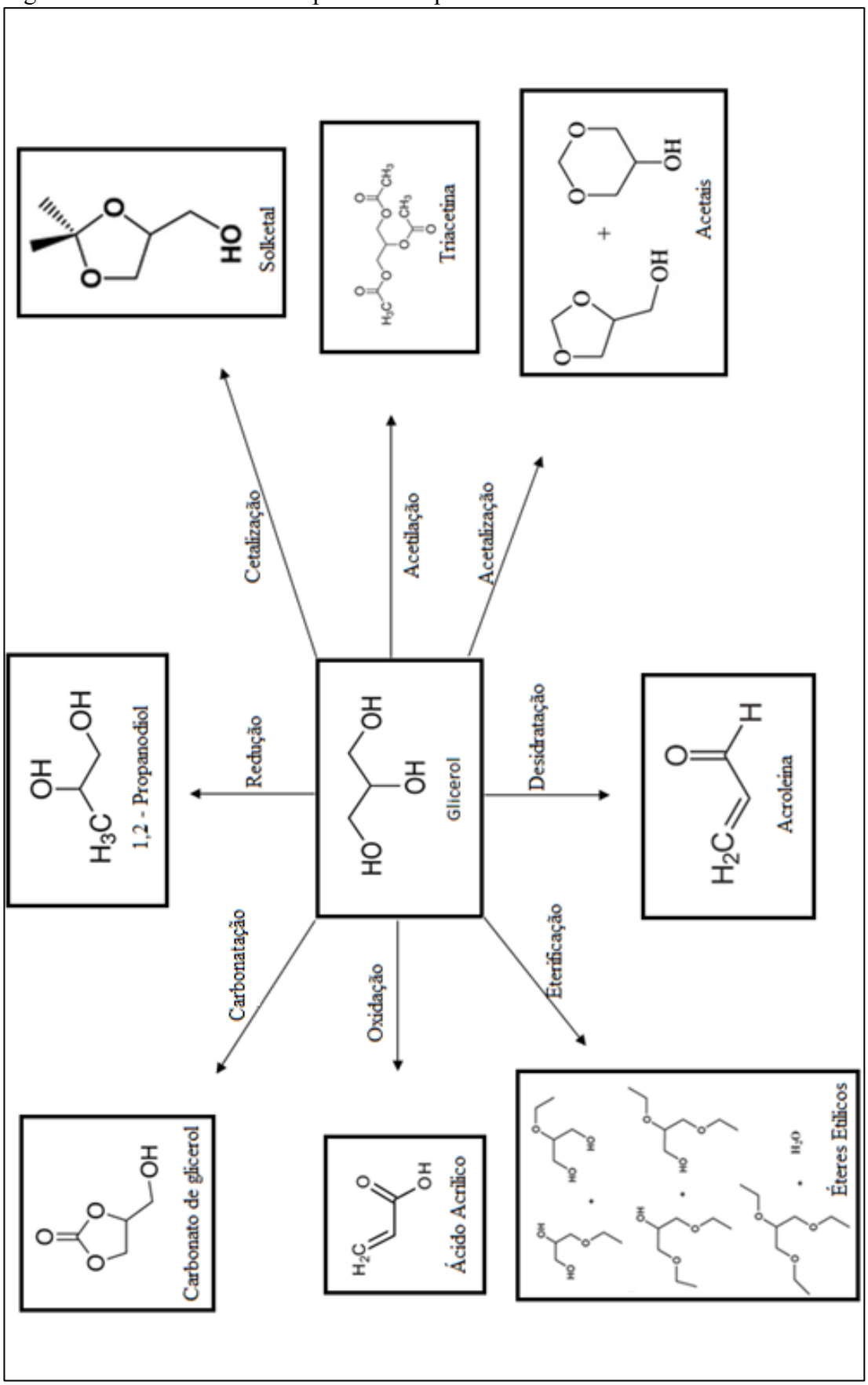
Propriedade	Unidade	
Fórmula molecular	-	$C_3H_5(OH)_3$
Massa molecular	$g \cdot mol^{-1}$	92,09
Densidade relativa	$kg \cdot m^{-3}$	1260
Viscosidade	Pa·s	1,41
Ponto de fusão	°C	18
Ponto de ebulição	°C	290
Ponto de Flash	°C	160
Calor especifico	$kJ \cdot kg^{-1}$	2435
Calor de vaporização	$kJ \cdot kmol^{-1}$	82,12
Condutividade térmica	$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	0,28
Calor de formação	$kJ \cdot mol^{-1}$	667,8
Tensão superficial	$mN \cdot m^{-1}$	63,4
pH (solução)	-	7
Auto inflamabilidade	°C	393

Fonte: Mota e Pinto, 2017; Quispe, Coronado e Carvalho, 2013

O glicerol é uma excelente matéria-prima para obtenção de outros componentes que estão presentes nos mais variados setores industriais, sendo os de cosméticos, saboaria e fármacos os de maior destaque, representando 1/3 de sua aplicação total (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Nas próximas seções são detalhadas cada uma das rotas, contidas na plataforma química mostrada pela Figura 3, para produção dos principais derivados do glicerol.

Figura 3 – Glicerol como uma plataforma química

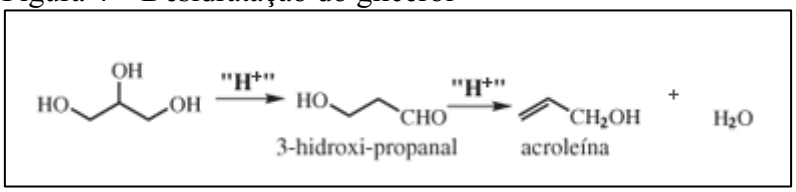


Fonte: Mota e Pinto, 2017; Herseczki e Marton, 2007

3.2.1 Desidratação do glicerol

O principal produto obtido da desidratação do glicerol é a acroleína, que, por possuir utilização como um produto intermediário em diversos setores industriais, tem uma grande relevância. A principal utilização deste material é na síntese de ácido acrílico, que por sua vez é utilizado nas indústrias de tintas, polímeros utilizados na produção de fraldas devido sua propriedade superabsorvente e adesivos.

Figura 4 – Desidratação do glicerol



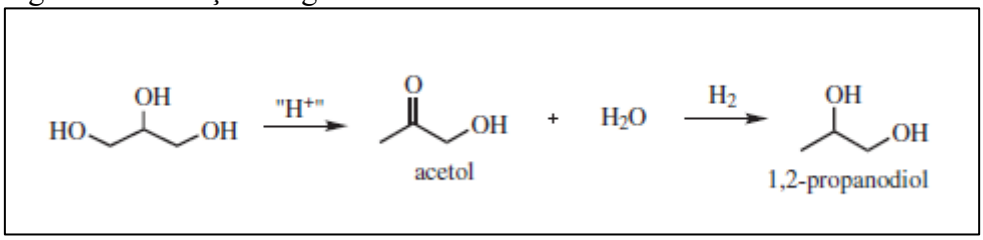
Fonte: Autor, "adaptado de" Mota, Silva e Gonçalves, 2009, p. 644

Na figura anterior, a desidratação do glicerol ocorre na hidroxila ligada ao carbono secundário (central), obtendo-se primeiramente a 3-hidroxi-propanal, que por sua vez pode sofrer outra desidratação, gerando o produto de interesse, a acroleína (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

3.2.2 Redução do glicerol

Nesta rota, para beneficiamento do glicerol, o principal produto obtido é o 1,2 – propanodiol, sendo utilizado industrialmente como anticongelante.

Figura 5 – Redução do glicerol



Fonte: Autor, "adaptado de" Mota, Silva e Gonçalves, 2009, p. 645

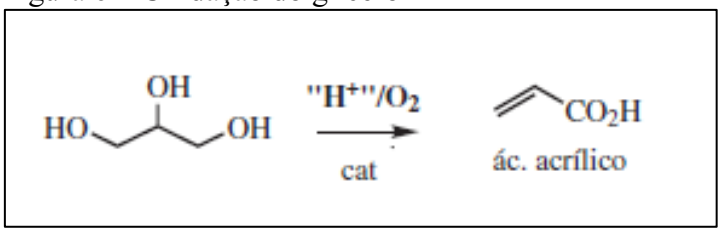
O esquema reacional ilustrado na figura anterior possui duas etapas. Primeiramente, há a formação de um composto intermediário, com a quebra da hidroxila de um dos carbonos

primários, gerando acetol e água. Por fim, através da hidrogenação, obtém-se o produto desejado, o 1,2 – propanodiol.

3.2.3 Oxidação do glicerol

O mecanismo de oxidação direta do glicerol para obtenção de ácido acrílico é um dos grandes desafios para o beneficiamento dessa matéria-prima. Atualmente, a maioria dos estudos sobre este mecanismo é reportado na forma de patentes, ou seja, não há muitas pesquisas no meio científico sobre este processo. (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Figura 6 – Oxidação do glicerol

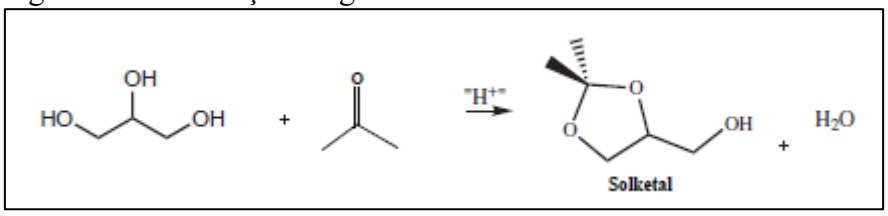


Fonte: Autor, "adaptado de" Mota, Silva e Gonçalves, 2009, p. 645

3.2.4 Cetalização do glicerol

Na reação de cetalização, o glicerol reage com acetona, gerando o Solketal ou isopropilideno. Esse produto pode ser aplicado na cadeia dos combustíveis (diesel, gasolina e biodiesel), melhorando suas propriedades, como por exemplo a viscosidade (REDDY et al., 2011).

Figura 7 – Cetalização do glicerol



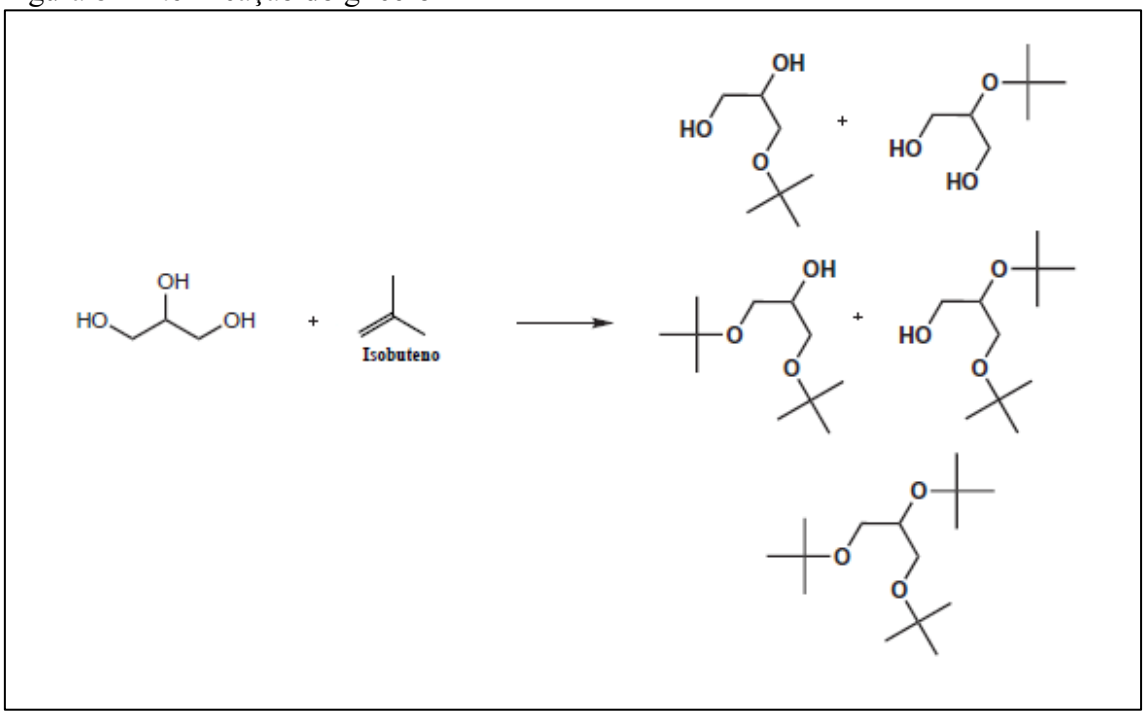
Fonte: Autor, "adaptado de" Mota, Silva e Gonçalves, 2009, p. 642

3.2.5 Eterificação do glicerol

Outra relevante rota para beneficiamento do glicerol é a eterificação. Neste processo, o glicerol reage com isobuteno, gerando éteres etílicos que podem ser usados como solventes e

aditivos para combustíveis. Isso se deve à alta volatilidade, viscosidade baixa e baixa polaridade dessas substâncias (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Figura 8 – Eterificação do glicerol



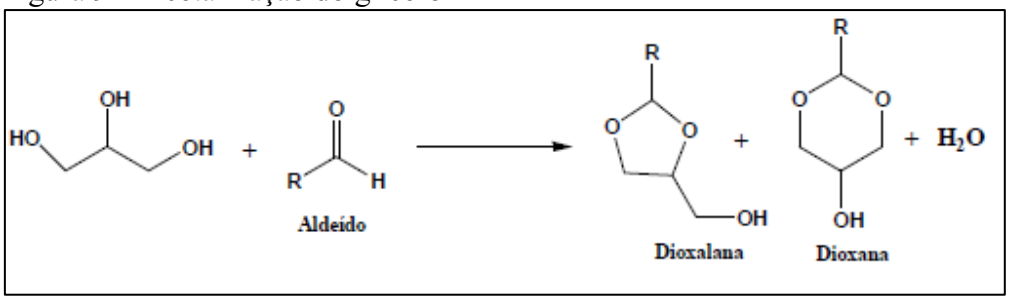
Fonte: Autor, "adaptado de" Mota, Silva e Gonçalves, 2009, p. 641

3.2.6 Acetalização do glicerol

Nesta rota, o glicerol reage com aldeídos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Na literatura, já foram testados desde o formaldeído (AGIRRE et al., 2011) até o decanal (SILVA; GONÇALVEZ; MOTA, 2010). Os acetais podem ser utilizados em diversos ramos industriais, como por exemplo, solventes e componentes formuladores de tintas (SERAFIM et al., 2011).

Na Figura 9 é possível ver um esquema da reação de acetalização do glicerol.

Figura 9 – Acetalização do glicerol

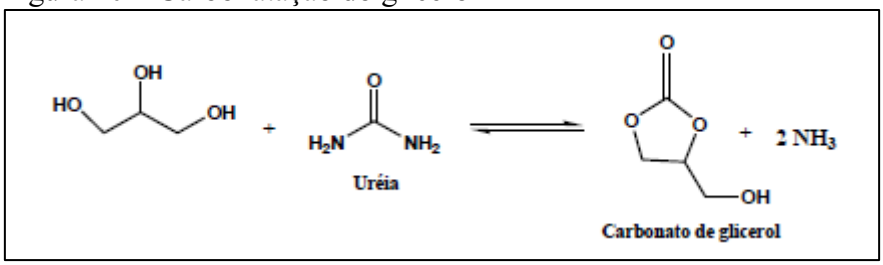


Fonte: Autor, "adaptado de" Mota, Silva e Gonçalves, 2009, p. 641

3.2.7 Carbonatação do glicerol

O carbonato de glicerol pode ser usado solventes e na produção do polímero poliéster (ZHENG; CHEN; SHEN, 2008). A rota principal para obtenção desde composto é através da reação do glicerol com ureia (LI; WANG, 2011).

Figura 10 – Carbonatação do glicerol



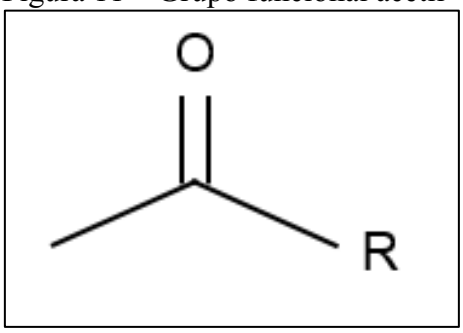
Fonte: Autor, "adaptado de" Mota, Silva e Gonçalves, 2009, p. 647

3.3 ACETILAÇÃO DO GLICEROL

Das diversas rotas possíveis para o beneficiamento do glicerol, apresentadas anteriormente, a acetilação do glicerol destaca-se, pois segundo Galan et al. (2009), essa rota química é eficiente para a utilização deste composto. Levando em consideração que com o aumento da produção do biodiesel o glicerol tornou-se abundante e com baixo valor de mercado, convertê-lo em acetatos, via o processo de acetilação do glicerol, é interessante industrialmente, já que os ésteres mono, di e tri-acetilados podem ser utilizados para as mais diversas aplicações (TESTA et al., 2013).

Por definição, a acetilação é uma reação química que introduz em um composto orgânico um grupo funcional acetil, conforme indicado na Figura 11, gerando um éster denominado acetato.

Figura 11 – Grupo funcional acetil



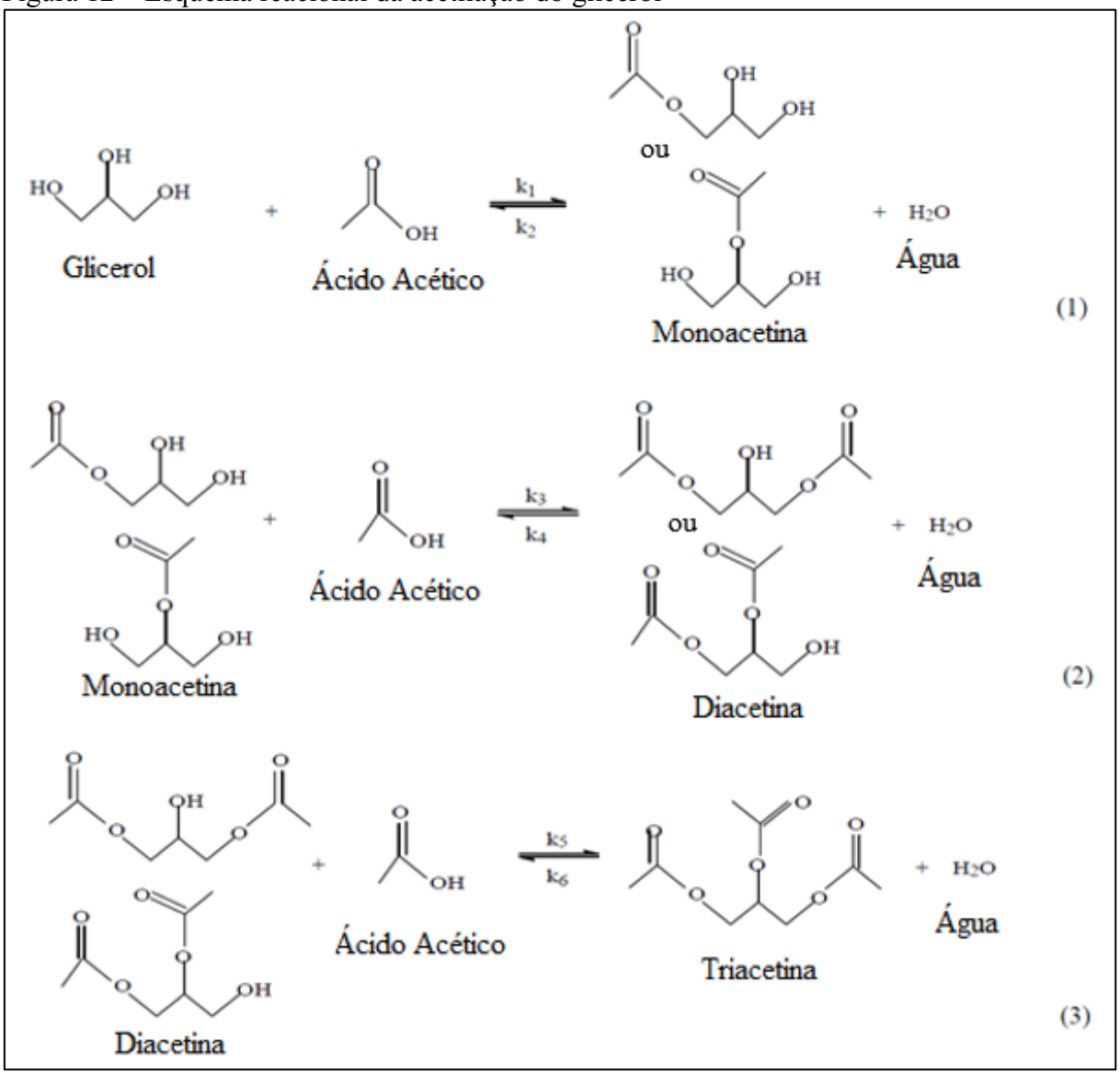
Fonte: Autor

Industrialmente, a reação de acetilação do glicerol é realizada em sistemas em batelada, em fase líquida, sob forte catálise ácida homogênea, sendo ácido acético e ácido sulfúrico os mais utilizados (BREMUS et al., 1983; MUFRODI et al., 2013).

A reação de acetilação do glicerol pode ser representada, basicamente, por três reações acontecendo concomitantemente, como indicado na Figura 12. A primeira reação mostra a formação de monoacetina (MAG), proveniente da reação do ácido acético com glicerol. Na segunda reação, a MAG reage com o excesso de ácido acético no meio, produzindo diacetina (DAG) e esta, por fim, reage com o excesso de ácido acético gerando a triacetina (TAG) (LIAO et al., 2009).

Segundo Liao et al. (2009), na reação de acetilação do glicerol há a formação de isômeros para monoacetina e diacetina, conforme se indica na Figura 12. A monoacetina apresenta os isômeros 1-monoacetina e 2-monoacetina, enquanto que a diacetina apresenta os isômeros 1,2-diacetina e 1,3-diacetina. Desses isômeros, a 1-monoacetina e 1,3-diacetina são os mais prováveis de serem obtidos.

Figura 12 – Esquema reacional da acetilação do glicerol



Fonte: Autor, "adaptado de " Mufrodi et al., 2012, p. 105

A MAG destaca-se, segundo Fukumura et al. (2009), como solvente no ramo de tintas, aditivos para alimentação animal e plastificantes. Já a DAG, segundo Liao et al. (2009), encontra-se no estado líquido e com baixa solubilidade em água, destacando-se em utilizações como amolecedor, plastificante e matéria-prima para produção de plásticos biodegradáveis. Por fim, a TAG, que representa a completa acetilação do glicerol, pode ser utilizada na indústria de tabaco, como plastificante nos filtros de cigarro (TESTA et al., 2013), cosméticos (LIAO et al., 2009), aditivo para combustível / biocombustíveis (CASAS et al., 2010) e utilizada, também, no sistema de propulsão de foguetes (GUPTA; KUMAR, 2012).

Um problema da reação de acetilação do glicerol é sua reversibilidade (SIRICHARNSAKUNCHAI et al., 2012). A presença de água no meio reacional, oriunda das

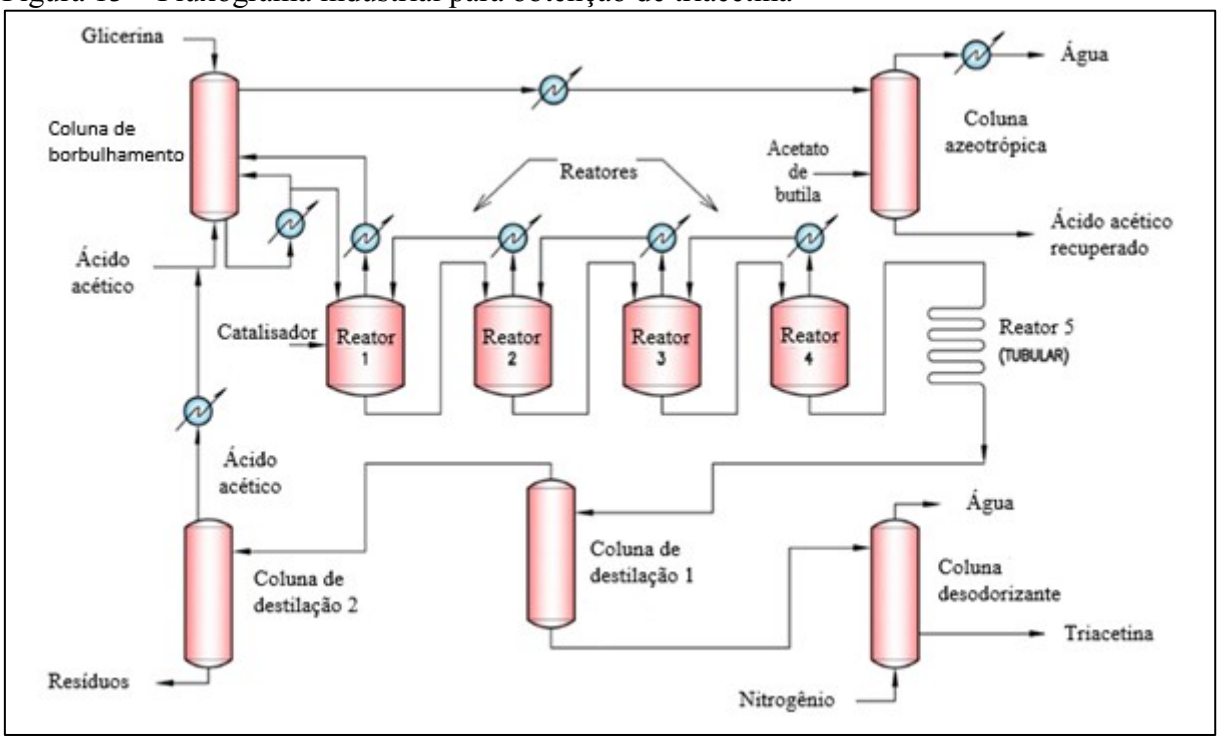
três reações do processo, desloca o equilíbrio químico da reação, acarretando baixa conversão, necessitando processos unitários acoplados ou catalisadores ácidos fortes, visando melhorar a performance reacional. (KALE et al., 2015).

Na Figura 13 tem-se um fluxograma do processo industrial utilizado para produção de TAG. Observando-se a figura, é possível verificar que é a TAG é obtida em uma sequência de reações em múltiplos estágios.

Primeiramente, a glicerina e o ácido acético são esterificados, convertendo os reagentes em MAG, DAG, TAG e uma mistura azeotrópica de água e ácido acético. A mistura azeotrópica gerada é levada para a coluna azeotrópica, onde é misturada com acetato de butila, para que seja possível a recuperação do ácido acético. Em seguida, a corrente contendo MAG, DAG, TAG e ácido acético remanescente da primeira fase, vai para o sistema de reatores, onde é adicionado catalisador ao meio reacional. Nesse sistema há 4 reatores de mistura e um tubular, mas o reator de número 4 é geralmente contornado e fica fora de serviço, sendo utilizado como *backup* no processo.

O motivo da existência de um reator tubular neste sistema é para garantir que a maior parcela de TAG seja gerada antes dos sistemas de separação. Por fim, são realizadas as destilações, onde recupera-se mais ácido acético, que volta para primeira fase do processo. A mistura contendo TAG é levada para uma coluna desodorizante, na qual se adiciona nitrogênio criogênico com o objetivo de remover impurezas do produto. O esquema reacional da Figura 13 é comercializado pela empresa *"International Process Plants"* e é similar ao publicado na patente de 1983 da empresa Henkel (BREMUS et al., 1983).

Figura 13 – Fluxograma industrial para obtenção de triacetina



Fonte : IPP, 2018

3.3.1 Acetilação do glicerol via catálise heterogênea

A catálise heterogênea se dá quando o catalisador está em uma fase diferente dos reagentes. Reddy et al. (2011) estudaram a reação de acetilação do glicerol sobre catalisadores ácidos sólidos (heterogêneos) à base de zircônia. Dentre as várias combinações de compostos e catalisadores utilizados, a combinação $MoO_x/TiO_2–ZrO_2$ proporcionou a melhor conversão, chegando-se a aproximadamente 100%, com a melhor seletividade do produto TAG e alta estabilidade reacional.

Khayoon e Hameed (2011) obtiveram 91% de conversão de glicerol, na reação de acetilação, obtendo 34% de seletividade em TAG a uma temperatura de 120℃ em 3 horas de reação, utilizando como catalisador carvão ativado tratado com ácido sulfúrico.

Resinas de troca iônica também vêm sendo testadas na literatura. A uma temperatura de 103℃, foram testados 5 tipos de resinas trocadoras, sendo: Amberlyst 15, Ambertlyst-36, Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 e Dowex 50Wx8. A melhor performance foi obtida utilizando uma relação (glicerol / ácido acético) de 8:1, para os catalisadores Ambertlyst-36 e Dowex 50Wx2 (RODRÍGUEZ; GAIGNEAUX, 2012).

A Tabela 2 mostra alguns catalisadores heterogêneos, reportados na literatura e utilizados nesta reação, com seus principais parâmetros e resultados. Nessa tabela, *RM* representa a relação molar glicerol / ácido acético e *X* o grau de conversão de glicerol.

Tabela 2 – Catalisadores usados na acetilação do glicerol com ácido acético

Catalisador	*RM*	T(°C)	Tempo (min)	*X* (%)	Referência
Amberlyst-15 (A-15-1)	9:1	110	270	97	ZHOU; ZAINI; ADESINA, 2013.
Amberlyst-15 (A-15-2)	9:1	110	270	94	ZHOU; ZAINI; ADESINA, 2013.
HZSM-5	9:1	110	270	86	ZHOU; ZAINI; ADESINA, 2013.
HUSY	9:1	110	270	78	ZHOU; ZAINI; ADESINA, 2013.
Amberlyst-15	-	110	30	97	GONÇALVES et al., 2008.
K-10	-	110	30	96	GONÇALVES et al., 2008.
Ácido Nióbico	-	110	30	30	GONÇALVES et al., 2008.
HZSM-5	-	110	30	30	GONÇALVES et al., 2008.
HUSY	-	110	30	14	GONÇALVES et al., 2008.
Amberlyst-15	6:1	80	480	100	KIM; KIM; LEE, 2014.
Sílica–alumina	6:1	80	480	71	KIM; KIM; LEE, 2014.
HUSY	6:1	80	480	94	KIM; KIM; LEE, 2014.
$PrSO_3H$-SBA15	6:1	80	480	100	KIM; KIM; LEE, 2014.
HPMo/SBA15	6:1	80	480	96	KIM; KIM; LEE, 2014.
HPMo/Nb_2O_5	6:1	80	480	87	KIM; KIM; LEE, 2014.
SCZ	6:1	80	480	81	KIM; KIM; LEE, 2014.
SO_3H-SBA15	6:1	80	480	100	KIM; KIM; LEE, 2014.
SO_3H-Cell	6:1	80	480	100	KIM; KIM; LEE, 2014.

Fonte: Autor

Nos diversos trabalhos elencados na tabela, a relação molar *RM* foi estudada num intervalo de 6:1 até 9:1, com exceção dos artigos de Gonçalves et al. (2008), nos quais essa variável não foi especificada. Observando-se os graus de conversão descritos, é possível perceber a boa performance da resina ácida forte de troca iônica, a Amberlyst-15. Essa resina levou a conversões de 97% em 30 minutos de tempo reacional a uma temperatura de 110°C, 100% de conversão em 480 minutos a uma temperatura de 80°C e de 94 – 97 % em 270 minutos a uma temperatura de 110°C. Um fator importante, nessa comparação, é o tempo reacional: quanto maior for, mais tende a formar TAG. Em virtude de contemplar uma grande variedade de condições reacionais e devido a sua alta atividade ácida, a resina Amberlyst-15 destaca-se dos demais catalisadores heterogêneos (ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012).

3.3.2 Acetilação do glicerol via catálise homogênea

Catalisadores ácidos homogêneos, como ácido sulfúrico, ácido hidrosulfúrico e paratolueno sulfônico, conforme reportado por Zhou; Zaini; Adesina (2013), são utilizados industrialmente por apresentarem bons resultados ao catalisar a reação de acetilação do glicerol com ácido acético. O lado negativo desses catalisadores ácidos é que são corrosivos e de difícil remoção dos produtos.

Mufrodi et al. (2012) reportaram o estudo cinético da reação de acetilação do glicerol com ácido acético catalisada com ácido sulfúrico para produção de TAG. Para avaliarem o comportamento da reação, estudaram, como variáveis, a temperatura e a relação molar de catalisador por glicerol. Segundo os autores, foram obtidos bons resultados ao serem empregadas razão molar de catalisador e glicerol de 2,5 %, temperatura de 115℃ e um tempo reacional de 90 minutos, o que levou a uma seletividade de TAG de 77,84%.

Galan et al. (2009) realizaram o estudo cinético da reação de acetilação do glicerol com ácido acético, utilizando como catalisador da reação o excesso do próprio ácido acético. Os parâmetros cinéticos da reação foram obtidos para 120°C e 160°C, havendo um bom ajuste do modelo proposto pelos autores com dados levantados experimentalmente.

Lacerda et al. (2015) reportaram o uso de ácido sulfúrico na catálise da reação de acetilação do glicerol, obtendo 100 % de conversão, seletividade de MAG, DAG e TAG de 8,4, 24,0, 66,4% respectivamente em um tempo reacional de 120 minutos, com temperatura de 120°C e utilizando uma relação molar de ácido acético / glicerol de 6:1.

Catalisadores homogêneos são os mais difundidos em literatura e os mais utilizados industrialmente (BREMUS et al., 1983), sendo o ácido sulfúrico aquele que apresenta melhores resultados na reação de acetilação, levando a maiores taxas de conversão de glicerol (LACERDA et al., 2015), com altas seletividades em triacetina (MUFRODI et al., 2012).

3.3.3 Aplicações da triacetina

Conforme reportado em alguns trabalhos existentes na literatura (seção 1.3.1), é contínua a busca por catalisadores que aumentem a conversão do glicerol e a produção de TAG nesta reação. Esse composto é mais atrativo comercialmente por poder ser usado nas cadeias produtivas do biodiesel, diminuindo sua viscosidade e melhorando sua propriedade de fluxo à frio. Na gasolina, a triacetina atua como um importante agente antidetonante (KHAYOON et al., 2014). Segundo Mota; Silva; Gonçalves (2009), a adição de cerca de 1% de TAG no

biodiesel produzido a partir de óleo de canola, diminui o ponto de congelamento deste biocombustível em 9°C. A tabela 3 apresenta as principais características químicas e físicas da triacetina.

Tabela 3 – Propriedades químicas e físicas da TAG à temperatura de 298 K

Propriedade	Unidade	
Fórmula molecular	-	$C_9H_{14}O_6$
Massa molecular	$g \cdot mol^{-1}$	218,21
Densidade relativa	$kg \cdot m^{-3}$	1,1562
Ponto de fusão	°C	3
Ponto de ebulição	°C	258
Ponto de Flash	°C	145
pH (solução)	-	7
Auto Inflamabilidade	°C	432

Fonte: Mota, Silva e Gonçalves, 2009

3.4 COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA PRODUÇÃO DE TRIACETINA

Uma alternativa para a questão de limitações impostas pelas reações de equilíbrio na acetilação do glicerol é a utilização de uma coluna de destilação reativa (GALAN et al., 2009).

Siricharnsakunchai et al. (2012) simularam o uso da coluna de destilação reativa para a produção de TAG, usando como matéria-prima glicerol bruto e ácido acético. Levando-se em conta que o glicerol bruto contém parcela significativa de metanol, esses autores utilizaram como parâmetro comparativo a relação molar de glicerol / metanol nos processos de reação e de separação. Com isso, avaliaram três cenários distintos, utilizando operações unitárias diferentes:

a) o primeiro estudo foi utilizando somente uma coluna de destilação reativa, com relação molar de glicerol e ácido acético de 6:1;

b) a segunda análise foi utilizando um processo de purificação prévia para remoção do metanol do glicerol bruto e uma coluna de destilação reativa, com razão molar de glicerol e ácido acético de 6:1;

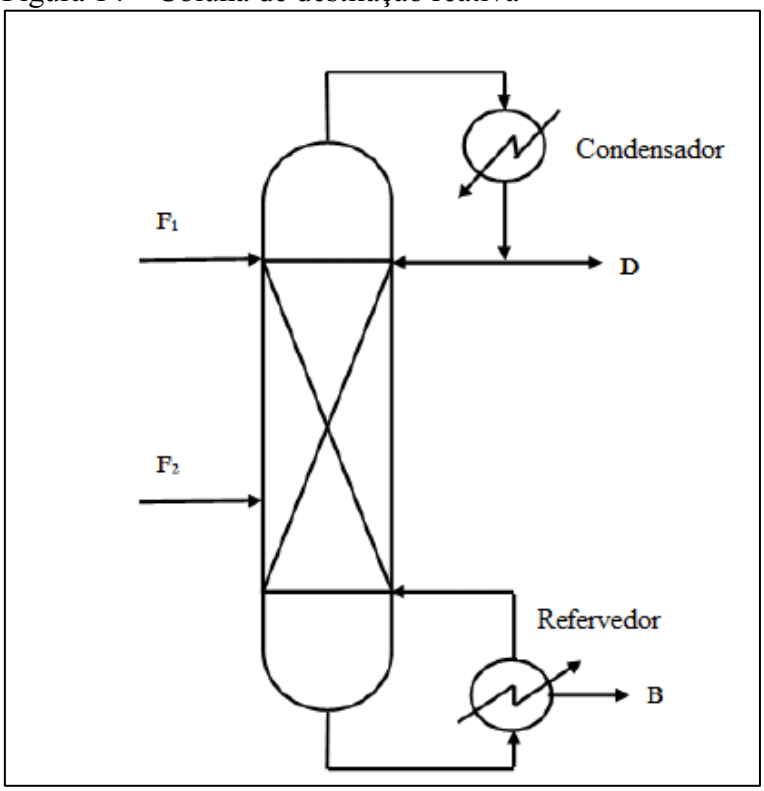
c) o terceiro estudo foi utilizando duas colunas de destilação reativa, sendo a primeira para separação do metanol, obtendo-se acetato de metila, e a segunda coluna para obtenção de TAG.

Dos três cenários expostos, Siricharnsakunchai et al. (2012) mostraram que o segundo exige o maior gasto energético, por conta da purificação do glicerol bruto. Por outro lado, houve aumento na produção de TAG.

Mufrodi et al. (2013) simularam a síntese da TAG usando reator batelada e coluna de destilação reativa contínua. As matérias-primas utilizadas nesse processo foram glicerol e ácido acético, com ácido sulfúrico como catalisador. No sistema de reação em batelada, os autores utilizaram um balão de três bocas acoplado a uma manta de aquecimento, com agitação por 30 minutos. Os parâmetros investigados neste processo foram a relação molar catalisador / glicerol e a temperatura. Alíquotas foram retiradas a cada 5 minutos, para análise posterior via cromatografia e as faixas de temperaturas estudas pelos autores foi de 373 a 393 K. Os resultados mostraram que a conversão de glicerol aumentou com a elevação da temperatura, mas, para patamares maiores que 391 K, o ácido acético começou a evaporar, diminuindo assim a conversão de glicerol do sistema. O aumento da temperatura aumentou também a seletividade de TAG, sendo que com o aumento de 5 K há um aumento de 1,96 da seletividade de TAG.

O processo de síntese de TAG ocorre em duas etapas, envolvendo a produção e a purificação. Ao utilizar a coluna de destilação reativa, essas duas etapas são conduzidas no mesmo local, concomitantemente. Mufrodi et al. (2013) avaliaram neste sistema o efeito do recheio, uma vez que a área de contato entre os reagentes aumenta. A conversão de TAG se eleva em 0,008% a cada, aproximadamente, 20 cm de aumento no tamanho do recheio. O outro efeito estudado foi a relação que o excesso de ácido acético causa no sistema, notando-se que com o aumento desta relação a conversão de glicerol chegou a 98,51%. A Figura 14 mostra um esquema do processo utilizado com uma coluna de destilação reativa, na qual o ácido acético é alimentando em F_2 e o glicerol em F_1.

Figura 14 – Coluna de destilação reativa



Fonte: Mufrodi, et al., 2013

Mufrodi et al. (2013) concluíram que a utilização da coluna de destilação reativa aumenta a conversão de glicerol, quando comparado a reator batelada, chegando à 98,51% na coluna e a 96,30% no reator. Isso acontece em virtude do deslocamento do equilíbrio na coluna de destilação reativa, favorecendo a formação de produtos.

Hasabnis e Mahajani (2010) simularam uma coluna de destilação reativa baseada em arraste, tendo como base modelos cinéticos validados e reportados anteriormente na literatura (GELOSA; RAMAIOLI; VALENTE, 2003). O dicloreto de etileno foi utilizado como agente de arraste e a Amberlyst-15 como catalisador. O agente de arraste foi utilizado, pelos autores, para potencializar mais a seletividade da TAG no processo e manter a temperatura da zona de reação abaixo do limite de estabilidade térmica do catalisador. Os principais parâmetros estudados pelos autores foram a quantidade do agente de arraste e o carregamento de catalisador.

Como resultado, Hasabnis e Mahajani (2010) obtiveram conversões melhoradas e maiores seletividades em TAG, chegando a 100%, quando se compara com o processo convencional de acetilação de glicerol, em virtude da remoção da água na coluna de destilação reativa.

Hasabnis e Mahajani (2010) reportaram que a reação de formação da TAG é a mais dependente da relação de equilíbrio reacional, quando comparada com as reações de formação de MAG e DAG. Por conta disso, o projeto de uma coluna de destilação reativa é uma tarefa relevante. Em continuação ao trabalho descrito acima, Hung et al. (2014) realizaram um estudo para aprimorar o modelo cinético reportado por Hasabnis e Mahajani (2010) e estudar o controle do processo de produção de triacetina pelo processo de destila reativa, utilizando como matérias-primas glicerol e ácido acético e como catalisador a resina Amberlyst-15.

Os dois trabalhos (Hung et al. (2014) e Hasabnis e Mahajani (2010)) utilizaram como base para obter o modelo cinético da reação os dados experimentais publicados por Gelosa, Ramaioli e Valente (2003). Entretanto, nesses dois estudos os parâmetros cinéticos encontrados foram diferentes. Em virtude disto, é pertinente comparar a energia de ativação E e o fator pré-exponencial A da equação de Arrhenius, como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos da reação de acetilação do glicerol

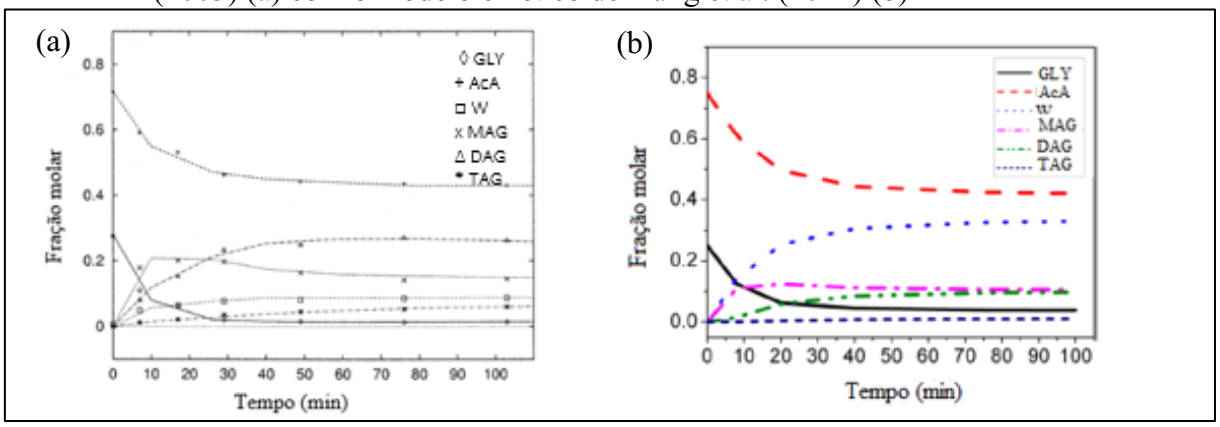
	Reações	E^1	E^2	A^1	A^2
1	GLY + AcA → MAG + W	$1{,}46\cdot10^5$	$1{,}46\cdot10^5$	$3{,}14\cdot10^{25}$	$3{,}14\cdot10^{25}$
2	MAG + AcA → DAG + W	$4{,}07\cdot10^4$	$4{,}07\cdot10^5$	$1{,}06\cdot10^9$	$1{,}06\cdot10^9$
3	DAG + AcA → TAG + W	$4{,}24\cdot10^4$	$4{,}24\cdot10^4$	$6{,}85\cdot10^8$	$6{,}85\cdot10^8$
4	MAG + W → GLY + AcA	$1{,}40\cdot10^5$	$1{,}48\cdot10^5$	$1{,}02\cdot10^{26}$	$2{,}89\cdot10^{24}$
5	DAG + W → MAG + AcA	$5{,}29\cdot10^4$	$2{,}92\cdot10^4$	$1{,}93\cdot10^{11}$	$7{,}61\cdot10^6$
6	TAG + W→ DAG + AcA	$7{,}52\cdot10^4$	$9{,}46\cdot10^3$	$6{,}30\cdot10^{12}$	$7{,}63\cdot10^4$

Fonte: Hung et al., 2014[2] ; Hasabnis e Mahajani, 2010[1]

Nessa tabela, GLY representa o glicerol, AcA o ácido acético, W a água, TAG a triacetina, DAG a diacetina e MAG a monoacetina. As energias de ativação E e os fatores pré-exponenciais A são escritos em $kJ\cdot kmol^{-1}$ e $kg\cdot(kmol\cdot s)^{-1}$, respectivamente. Podem ser observadas três reações de equilíbrio, incluído as diretas (1, 2 e 3) e as reversas (4, 5 e 6).

Com a correção realizada no modelo proposto por Hasabnis e Mahajani (2010), Hung et al. (2014) confrontaram os dados da simulação que fizeram com os dados experimentais reportados por Gelosa, Ramaioli e Valente (2003), conforme ilustrado na figura a seguir.

Figura 15 – Comparação dos dados experimentais reportados por Gelosa; Ramaioli; Valente (2003) (a) com o modelo cinético de Hung et al. (2014) (b)



Fonte: Gelosa, Ramaioli e Valente 2003; Hung et al., 2014

Analisando a Figura 15, percebe-se uma boa aderência do modelo reportado por Hung et al. (2014), representado pela parte (b) dos gráficos, com os dados experimentais reportados por Gelosa, Ramaioli e Valente (2003), representado pela parte (a) no diagrama. É possível notar que o comportamento dos componentes estudados assume um mesmo perfil dos dados coletados experimentalmente, validando assim o modelo matemático que Hung et al. (2014) propuseram.

Outra mudança que Hung et al. (2014) realizaram no estudo feito por Hasabnis e Mahajani (2010) foi o teste de outro elemento de arraste, o acetado de isobutila. Esse último proporcionou uma melhor performance, quando comparado ao dicloreto de etileno, (HASABINIS; MAHAJANI, 2010), para o arraste de água para o topo da coluna de destilação reativa.

Hung et al. (2014) finalizaram seu trabalho estudando a estratégia de controle desta coluna de destilação reativa, analisando as temperaturas dos pratos. Para isso, testaram várias hipóteses reacionais, alterando principalmente a taxa de produção de TAG e a alimentação dos reagentes na coluna. Mesmo com essas mudanças, os autores verificaram que os produtos desejados permanecem com elevado grau de pureza.

Lee et al. (2014) também estudaram a produção de triacetina via acetilação do glicerol com ácido acético em um processo de coluna de destilação reativa, utilizando como catalisador a resina *Amberlyst-15*. Os autores tiveram dois pontos como objetivos principais:

a) o estudo da destilação reativa em presença e ausência de um elemento de arraste, comparando os resultados baseados no custo total anual, que relaciona o capital investido e o tempo médio de retorno do investimento;

b) as melhores estratégias para o controle desta operação.

Lee et al. (2014) utilizaram como elemento de arraste o acetato de isobutila (AIB). Durante o processo em estudo, o componente mais pesado é a triacetina e os mais leves são os azeótropos formados pelas misturas dos elementos de arraste utilizados e a água. Com o objetivo de recuperar o elemento de arraste no topo da coluna reativa, essas misturas azeotrópicas são resfriadas e separadas em duas fases, por um decantador, separando a fase aquosa da fase orgânica (com o elemento de arraste). O elemento de arraste AIB foi escolhido pelos autores por conseguir transportar mais água para o topo da coluna de destilação, melhorando assim a performance do processo, uma vez que a água desloca o equilíbrio reacional e desfavorece a formação de triacetina. Além disso, os autores reportaram que o processo utilizando o elemento de arraste AIB, quando comparado a um processo sem esse elemento, tem um ganho de aproximadamente 50% em termos financeiros.

Entretanto, como a coluna de destilação reativa para a acetilação do glicerol ainda não é um processo difundido industrialmente e a utilização de elemento de arraste ainda é uma prática estritamente teórica, Galan et al. (2009) salientam que industrialmente são utilizados reatores em batelada, em fase líquida e sob forte catalise ácida homogênea, sendo ácido acético o catalisador mais utilizado.

Avaliando as literaturas citadas acima, que reportaram estudos utilizando coluna de destilação reativa, como por exemplo os trabalhos de Mufrodi et al. (2012) e Hung et al. (2014), percebe-se o potencial de ganhos em relação aos processos convencionais de acetilação do glicerol. Esses ganhos incluem economia de capital, já que mais de uma operação unitária é conduzida num único equipamento.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as descrições dos materiais, *software* e métodos empregados para a elaboração deste trabalho.

4.1 ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO QUÍMICO DA REAÇÃO DE ACETILAÇÃO DO GLICEROL

Visando a síntese de triacetina, foram analisados neste trabalho três estudos da reação de acetilação do glicerol com ácido acético. O modelo proposto por Galan et al. (2009), no qual se utilizou excesso de ácido acético como catalisador, foi nomeado como modelo 1; o proposto por Mufrodi et al. (2012), que empregou ácido sulfúrico como catalisador, foi nomeado de modelo 2 e o proposto por Hung et al. (2014), no qual se utilizou o catalisador heterogêneo *Amberlyst 15*, foi chamado de modelo 3.

O sistema reacional pode ser descrito pelas seguintes reações:

$$GLY + AcA \rightleftarrows MAG + W \tag{1}$$

$$MAG + AcA \rightleftarrows DAG + W \tag{2}$$

$$DAG + AcA \rightleftarrows TAG + W \tag{3}$$

As reações em questão foram consideradas elementares e as suas leis de velocidade são expressas nas Equações 4, 5 e 6, sendo k_i a constante cinética das reações diretas, k_{-i} das reações reversas e c_j as concentrações molares dos diversos componentes do meio. Os parâmetros i e j se referem a uma dada reação e a um determinado componente, respectivamente.

$$r_1 = -k_1 \cdot C_{GLY} \cdot C_{AcA} + k_{-1} \cdot C_{MAG} \cdot C_W \tag{4}$$

$$r_2 = -k_2 \cdot C_{MAG} \cdot C_{AcA} + k_{-2} \cdot C_{DAG} \cdot C_W \tag{5}$$

$$r_3 = -k_3 \cdot C_{DAG} \cdot C_{AcA} + k_{-3} \cdot C_{TAG} \cdot C_W \tag{6}$$

Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial encontrados pelos autores em estudo foram obtidos através da equação de Arrhenius, descritas pelas Equações 7 e 8, tanto para as reações diretas como para as reversas.

$$k_i = A_i e^{\frac{-E_i}{RT}} \tag{7}$$

$$k_{-i} = A_{-i} e^{\frac{-E_{-i}}{RT}} \tag{8}$$

As Tabelas 5, 6 e 7 mostram os parâmetros cinéticos utilizados para a acetilação de glicerol para as rotas em estudo.

Tabela 5 – Fatores cinéticos para acetilação do glicerol com ácido acético em excesso (modelo1)

Reações	A_i(L· mol^{-1}·s^{-1})	A_{-i}(L· mol^{-1}·s^{-1})	E_i(cal· mol^{-1})	E_{-i}(cal· mol^{-1})
1	$5{,}24\cdot10^{-4}$	$8{,}56\cdot10^{-4}$	616,80	-3864,40
2	$9{,}69\cdot10^{-5}$	$2{,}16\cdot10^{2}$	-1462,30	8701,10
3	$6{,}26\cdot10^{-2}$	1,86	4964,10	5137,50

Fonte: Galan et al., 2009

Tabela 6 – Fatores cinéticos para acetilação do glicerol com ácido sulfúrico (modelo 2)

Reações	A_i(L· mol^{-1}·s^{-1})	A_{-i}(L· mol^{-1}·s^{-1})	E_i(cal· mol^{-1})	E_{-i}(cal· mol^{-1})
1	$2{,}60\cdot10^{-2}$	$3{,}78\cdot10^{3}$	942,94	10782,09
2	$3{,}69\cdot10^{4}$	$9{,}19\cdot10^{4}$	8078,70	15924,92
3	$1{,}26\cdot10^{5}$	$1{,}81\cdot10^{5}$	12372,84	15015,33

Fonte: Mufrodi et al., 2012

Tabela 7 – Fatores cinéticos para acetilação do glicerol com Amberlyst 15 (modelo 3)

Reações	A_i(kg· kmol^{-1}·s^{-1})	A_{-i}(kg· kmol^{-1}·s^{-1})	E_i(kJ· kmol^{-1})	E_{-i}(kJ· kmol^{-1})
1	$3{,}14\cdot10^{25}$	$1{,}06\cdot10^{9}$	$1{,}46\cdot10^{5}$	$4{,}07\cdot10^{4}$
2	$6{,}85\cdot10^{8}$	$2{,}89\cdot10^{24}$	$4{,}24\cdot10^{4}$	$1{,}48\cdot10^{5}$
3	$7{,}61\cdot10^{6}$	$7{,}63\cdot10^{4}$	$2{,}92\cdot10^{4}$	$9{,}46\cdot10^{3}$

Fonte: Hung et al., 2014

A fim de se estudar os equilíbrios envolvidos nesse sistema reacional e o efeito da temperatura sobre ele, fez-se a análise da operação em batelada, a volume constante. Desse modo, os balanços materiais para cada um dos componentes do meio são expressos nas Equações 9 a 14.

$$\frac{dC_{GLY}}{dt} = r_1 \tag{9}$$

$$\frac{d\,C_{AcA}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 \tag{10}$$

$$\frac{d\,C_W}{dt} = -(r_1 + r_2 + r_3) \tag{11}$$

$$\frac{d\,C_{MAG}}{dt} = -r_1 + r_2 \tag{12}$$

$$\frac{d\,C_{DAG}}{dt} = -r_2 + r_3 \tag{13}$$

$$\frac{d\,C_{TAG}}{dt} = -r_3 \tag{14}$$

Esse sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido no *software* MatLab® utilizando a função *ode45*, que se baseia no método de Runge-Kutta. Foi estudado o comportamento reacional até um tempo t de 500 minutos, para garantir que o equilíbrio tivesse sido atingido.

A seletividade S foi definida nesse trabalho na Equação 15, na qual n_{pd} é o número de mols dos produtos desejados e n_{pi} é o número de mols dos produtos indesejados para o processo em estudo.

$$S = \frac{n_{pd}}{n_{pi}} \tag{15}$$

Em virtude de a TAG ser o produto foco na acetilação do glicerol, a Equação 15 pode ser reescrita como:

$$S = \frac{n_{TAG}}{n_{MAG} + n_{DAG}} \tag{16}$$

A conversão X é calculada pela equação 17, na qual n_{reag} é o número de mols ou a quantidade em massa reagidos do reagente limitante e n_{Alim} é o número de mols ou quantidade em massa alimentados no processo do reagente limitante. Na acetilação do glicerol o reagente limitante é o glicerol.

$$X = \frac{n_{reag}}{n_{Alim}} \tag{17}$$

O rendimento por componente, Y, é definido na equação 18, na qual n_{prod} é o número de mols ou a quantidade de massa do produto em análise e n_{Alim} é o número de mols ou a quantidade em massa na alimentação do reagente limitante. Neste trabalho serão analisados os rendimentos para os três produtos formados pela reação de acetilação do glicerol, MAG, DAG e TAG.

$$Y = \frac{n_{prod}}{n_{Alim}} \tag{18}$$

A constante de equilíbrio químico K_{eq} é a relação encontrada entre as concentrações de produtos e reagentes durante o equilíbrio químico, podendo ser escrita também como uma relação entre a constante cinética da reação direta e a da reação reversa, como mostrado pela Equação 19.

$$K_{eq} = \frac{k_i}{k_{-i}} \tag{19}$$

A constante de equilíbrio é importante, pois permite estimar outros parâmetros termodinâmicos, como a energia livre de Gibbs da reação ($\Delta G^{o}_{reação}$). Essa variável é relacionada com a constante de equilíbrio K_{eq} na Equação 20, na qual R é a constante universal dos gases e T a temperatura (FOGLER, 2012).

$$\Delta G^{o}_{reação} = -R \cdot T \cdot ln(K_{eq}) \quad (20)$$

Linearizando a equação 20 tem-se a 21, na qual o coeficiente angular é representado numericamente por $-\frac{\Delta G^{o}_{reação}}{R}$. Com isso, é possível determinar a energia livre de Gibbs da reação (FOGLER, 2012).

$$ln(K_{eq}) = \frac{1}{T} \cdot \left(-\frac{\Delta G^{o}_{reação}}{R}\right) \quad (21)$$

Na Equação 22 relaciona-se a energia livre da reação com as energias livres dos produtos e reagentes:

$$\Delta G^{o}_{reação} = \sum \Delta G^{o}_{produtos} - \sum \Delta G^{o}_{reagentes} \quad (22)$$

Foi feito um estudo comparativo dos comportamentos das constantes de equilíbrio químico dos autores citados nas Tabelas 5, 6 e 7, com o objetivo de identificar qual melhor representa o modelo reacional, num intervalo de temperatura de 373 a 573 K.

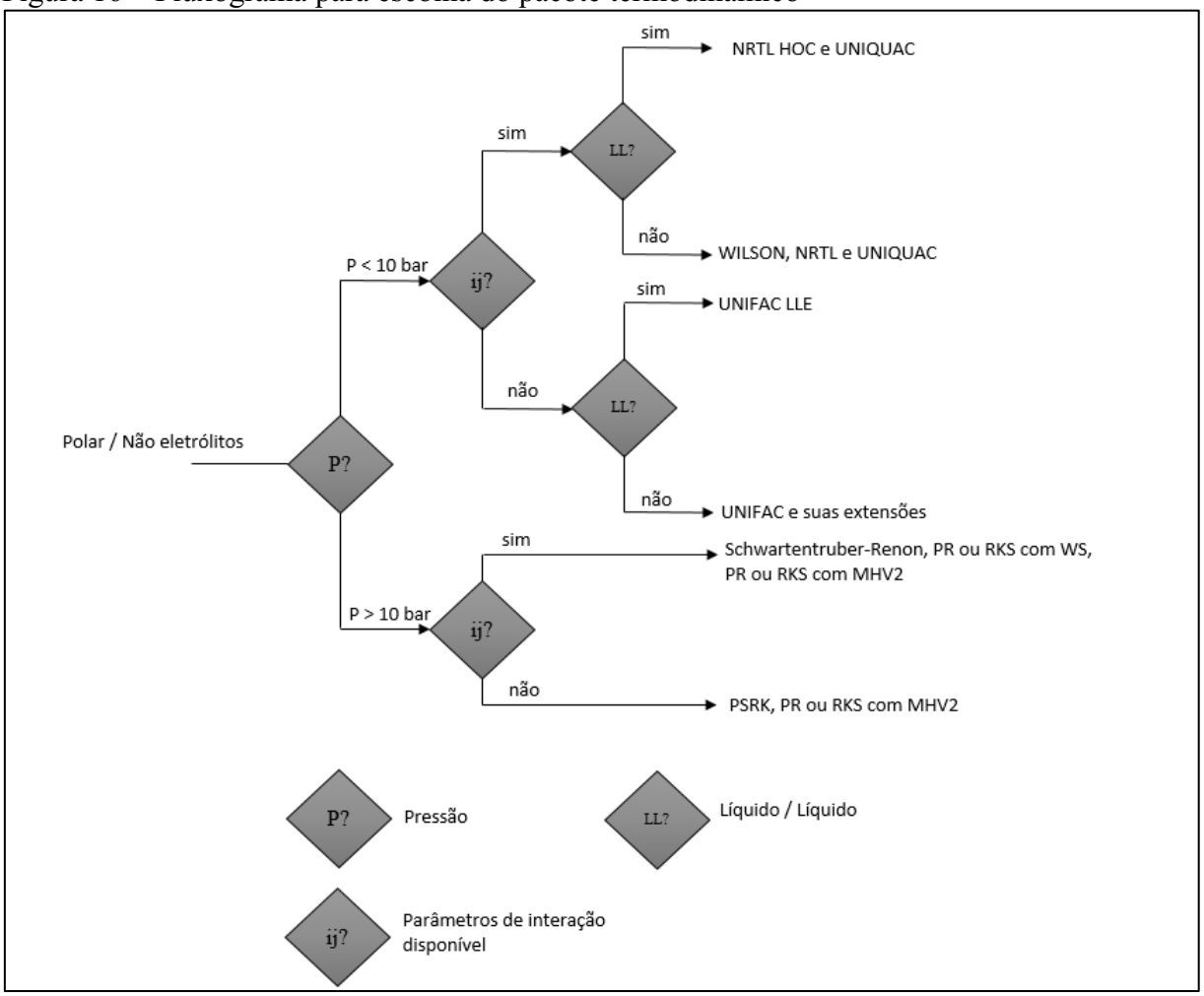
4.2 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

Para simulação do processo foi utilizado o *software* Aspen Plus ®, com o banco de dados *NISTV100* e *NIST TRC*, que descreve a maior parte dos componentes do meio reacional. Porém, a diacetina (DAG) não existia nesses bancos e em nenhum outro disponibilizado pelo *software*. A fim de representar essa substância, foi utilizado um pseudocomponente, tomando como base o composto disponibilizado e nomeado pelo *software* de *ETHY-01* (diacetato de etileno glicol), com estrutura quimicamente semelhante à DAG. A esse pseudocomponente foram atribuídas as seguintes propriedades, próprias da DAG: massa molar de 176,17 $g \cdot mol^{-1}$, energia de Gibbs de -599,04 $kJ \cdot mol^{-1}$ e a entalpia de formação igual a -834,92 $kJ \cdot mol^{-1}$ (NIST).

Para embasar a escolha do modelo termodinâmico, foi utilizado um estudo publicado por Carlson (1996), que é esquematizado na Figura 16. Essa metodologia está relacionada a uma árvore de decisões, levando-se em conta o nível de pressão e o fato de se conhecer ou não os parâmetros de interação dos componentes da mistura.

O modelo termodinâmico utilizado no simulador foi o *non-random two-liquid model* (NRTL HOC), que é adequado para o sistema em estudo: trata-se de mistura polar, a pressão de operação é inferior a 10 bar, os parâmetros de interação são conhecidos e no problema em questão há equilíbrios líquido-líquido em jogo.

Figura 16 – Fluxograma para escolha do pacote termodinâmico



Fonte: Carlson, 1996

Foram estudados neste trabalho arranjos diferentes para simulações de processos, utilizando a rota cinética de síntese que melhor represente o sistema de acetilação do glicerol. Essas estruturas são apresentadas na próxima seção.

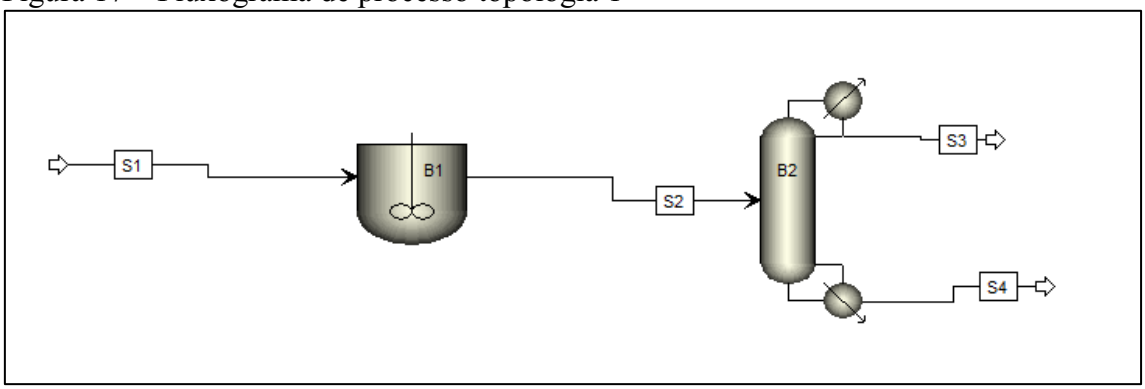
4.3 TOPOLOGIA DOS PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE TRIACETINA

Foram estudados para a síntese de TAG dois *layouts* de processo, sendo nomeado de "Topologia 1" o sistema reacional contendo um reator de mistura perfeita (CSTR) acoplado a uma coluna de destilação e "Topologia 2" o sistema reacional contendo uma coluna de destilação reativa. Nos próximos itens dessa seção serão detalhadas as configurações das topologias de processo.

4.3.1 Topologia 1

Nessa topologia é considerado um sistema contendo um reator de mistura (B1) acoplado a uma coluna de destilação (B2), conforme ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Fluxograma de processo topologia 1



Fonte: Aspen Plus®

Uma variável importante no reator é o tempo de residência (τ), que é definido como a média de tempo que uma partícula reside em um sistema reacional, possuindo uma relação direta com a quantidade de partícula existente no sistema (LEVENSPIEL, 2000).

Portanto, no reator *CSTR* (B1) foi analisada a influência que o tempo de residência (τ) exerce nas frações molares dos componentes no efluente do reator.

Para a coluna de destilação (B2) foi utilizado o modelo *RadFrac*, adequado para o sistema em estudo por resolver simultaneamente os balanços de massa, o balanço de energia, as relações de equilíbrio e eventuais reações químicas prato a prato no equipamento. Na coluna de destilação utilizada, a contagem de pratos é feita da base superior até a base inferior da coluna, ou seja, de cima para baixo. O layout da coluna de destilação (B2) foi pré-estabelecido, sendo composto por cinco pratos teóricos e a alimentação feita no terceiro prato.

Para avaliar a taxa de recuperação de água no topo da coluna de destilação (rec), foram analisadas a razão de refluxo (r_r), a razão de destilado (d) e a pressão.

A razão de refluxo é definida na Equação 23, na qual L_r é a vazão de líquido que retorna para a coluna de destilação e D é a vazão de destilado, no topo do equipamento.

$$r_r = \frac{L_r}{D} \tag{23}$$

Por sua vez, a razão de destilado d é expressa na Equação 24, sendo F a vazão de alimentação da coluna de destilação.

$$d = \frac{D}{F} \tag{24}$$

A Tabela 8 indica as faixas que foram estudadas neste trabalho para a razão de refluxo, de destilado e pressão de operação.

Tabela 8 – Parâmetros estudados na coluna de destilação acoplada ao reator de mistura perfeita

Parâmetro	Faixa
r_r	0,1 – 7,0
d	0,2 – 0,5
P (bar)	0,1 – 4,0

Fonte: Autor

A temperatura do sistema reacional foi estudada num intervalo de 100 a 300°C, com o intuito de se analisar sua influência sobre a conversão de GLY e sobre a seletividade de TAG.

A tabela a seguir apresenta as condições utilizadas para as simulações no reator, na qual F_{GLY} é a vazão de alimentação de GLY e F_{AcA} é a vazão de alimentação de AcA.

Tabela 9 – Condições processuais para a topologia 1

	modelo1
F_{GLY} (kmol·h^{-1})	8,3
F_{AcA} (kmol·h^{-1})	91,7
Relação GLY/AcA	1:11
Catalisador	Excesso de AcA
P (bar)	10,7

Fonte : Autor

Foram criados dois índices técnicos para se avaliar o consumo especifico de energia nos processos, sendo um para o refervedor (ε_r) e outro para o condensador (ε_c). Esses parâmetros relacionam a carga térmica de utilidade quente (Q_r) e fria (Q_c) , respectivamente, com a vazão mássica $\dot{m}_{TAG}$ de TAG obtida no processo, conforme expresso nas Equações 25 e 26. No Sistema Internacional de Unidades, os índices ε_r e ε_c são escritos em kJ/kg.

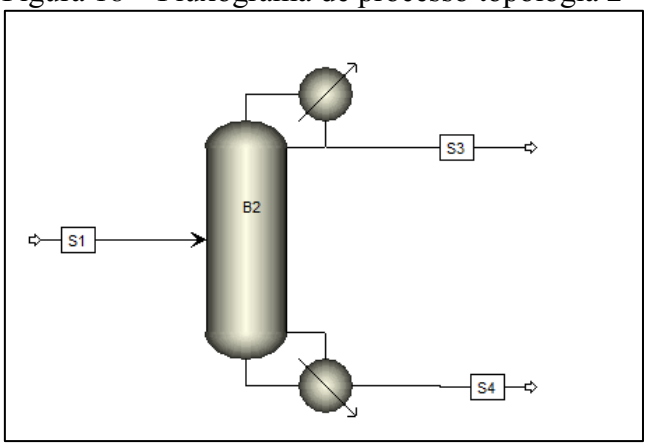
$$\varepsilon_r = \frac{Q_r}{\dot{m}_{TAG}} \tag{25}$$

$$\varepsilon_c = \frac{Q_c}{\dot{m}_{TAG}} \tag{26}$$

4.3.2 Topologia 2

Nesta topologia é considerado um sistema contendo uma coluna de destilação reativa (B1), conforme mostrado no fluxograma da Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma de processo topologia 2

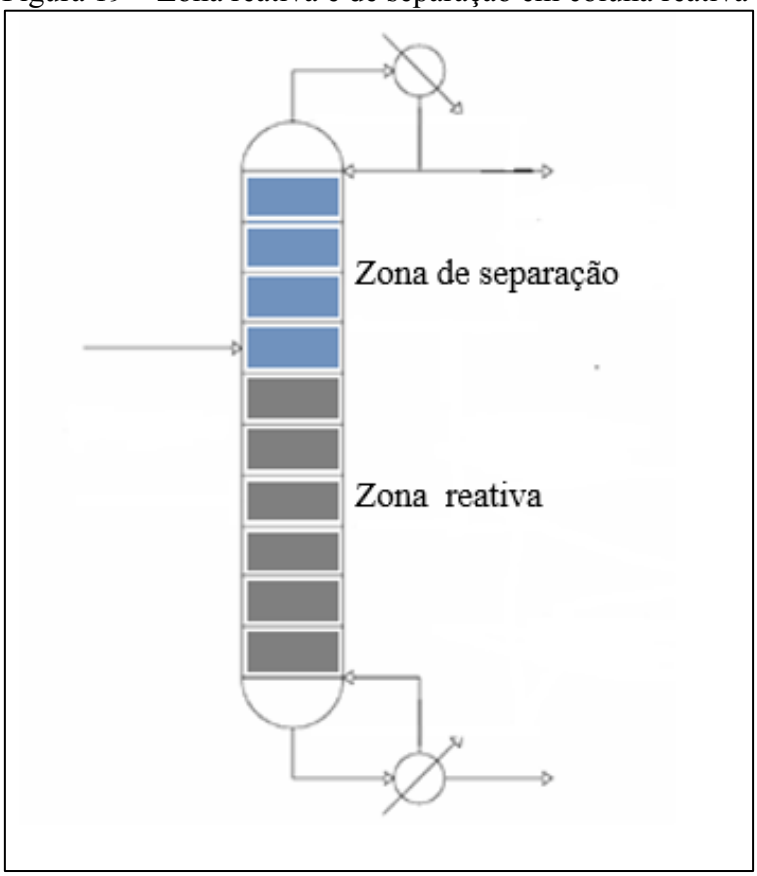


Fonte: Aspen Plus®

A coluna de destilação foi simulada no *software* AspenPlus ®, usando o bloco de operação unitária *RadFrac*. A coluna pode ser dividida, basicamente, em duas partes, sendo elas denominadas de zona reativa e zona de separação. A zona reativa, que corresponde à área do prato de alimentação até a base inferior da coluna, é onde os componentes do processo irão reagir. É interessante um estudo a fim de se identificar o número ideal de pratos para que as reações aconteçam completamente. Já a zona de separação é a parcela superior da coluna, onde os componentes irão ser separados de acordo com sua volatilidade. Na Figura 19 se ilustra essa divisão entre as zonas de separação e de reação. A numeração dos pratos no *software* é feita de cima para baixo.

O número de pratos que contemplam a zona reativa e a de separação foram estudados neste trabalho. Essa análise foi feita alterando-se o prato de alimentação (N_a) e se fixando o número total de pratos da coluna. Isso foi feito até se encontrar em qual situação o acréscimo de pratos e a modificação no prato de alimentação não exercem mais influências na seletividade de TAG no efluente de fundo da coluna e na taxa de recuperação (rec) no efluente de topo.

Figura 19 – Zona reativa e de separação em coluna reativa



Fonte: Autor

O tempo de residência em cada um dos pratos da coluna é um fator importante e tem impacto direto sobre a conversão proporcionada pelo equipamento. Com o objetivo de se manter tempos de residências equivalentes entre o reator de mistura perfeita e a coluna reativa, usou-se a Equação 27. Nessa expressão, τ_{cdr} é o tempo residência no prato, τ_{cstr} é o tempo de residência do CSTR e N_{zr} é o número de estágios na zona reativa da coluna de destilação.

$$\tau_{cdr} = \frac{\tau_{cstr}}{N_{zr}} \tag{27}$$

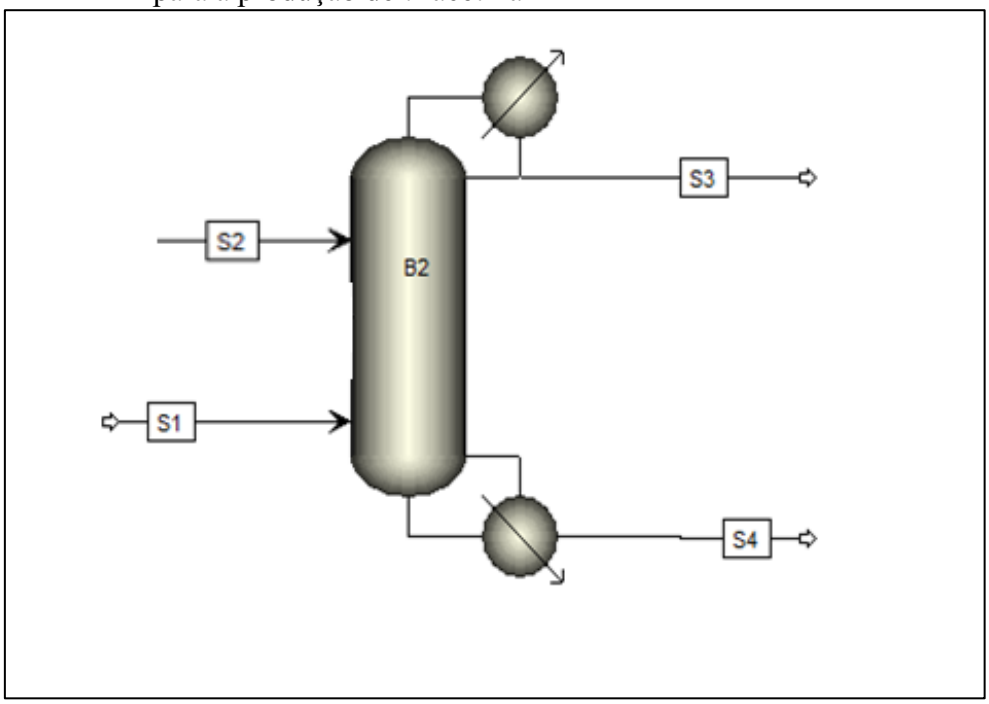
Os parâmetros da coluna de destilação (r_r, d e P) foram estudados nas mesmas faixas apresentadas na Tabela 9, na seção anterior. As composições das fases vapor, líquida e a seletividade de TAG da coluna de destilação reativa também foram estudadas neste trabalho, analisando-as em cada estágio da coluna. O perfil de temperatura na coluna de destilação reativa foi estudado com o objetivo de explicar possíveis variações na conversão de GLY e nas seletividades dos produtos estudados entre as topologias 1 e 2. Os parâmetros criados para avaliar o consumo especifico de energia do processo (ε_r e ε_c) também foram calculados para essa topologia, pelas equações 25 e 26.

Na topologia 2 foram estudadas duas configurações de processo, com o objetivo de analisar os impactos que causam na reação de acetilação do glicerol para produção de triacetina, conforme se descreve na próxima seção.

4.3.2.1 Alimentação dos reagentes em pratos diferentes na coluna de destilação reativa

Essa configuração de processo é ilustrada na Figura 20, sendo a alimentação de reagentes feita em pratos diferentes na coluna de destilação reativa B2. A corrente S1 é a entrada de ácido acético (AcA), que é o componente mais leve, enquanto que a corrente S2 é a entrada de glicerol (GLY), o mais pesado. Os valores empregados nas variáveis r_r, d e P foram os mesmos da seção anterior.

Figura 20 – Fluxograma de processo com alimentação em pratos diferentes para a produção de triacetina



Fonte: Aspen Plus®

O tempo de residência adotado foi o mesmo obtido no reator CSTR da topologia 1, no qual se dividiu o número total de estágios da coluna de destilação reativa (N). Portanto, o tempo de residência adotado foi de 0,005 h. Para simplificar, considerou-se que as reações químicas acontecem ao longo de toda a coluna reativa. Fato que ajuda a embasar tal hipótese é que as velocidades de reação são praticamente nulas nos pratos mais elevados, por conta da baixa concentração de glicerol, substância pouco volátil.

Foram realizadas três análises variando-se o estágio de alimentação do GLY e mantendo-se fixo o prato de alimentação de AcA. Sabendo que a contagem dos N pratos da coluna de destilação é feita de cima para baixo, as análises foram feitas para a alimentação de AcA nos estágios N, $N - 5$ e $N - 10$. Em outras palavras, num primeiro momento supôs-se a alimentação de ácido acético no fundo da coluna (estágio N), em seguida cinco pratos acima do fundo ($N - 5$) e finalmente dez pratos acima do fundo ($N - 10$).

É bastante relevante comparar e justificar o desempenho da coluna de destilação reativa numa situação em que os reagentes são alimentados no mesmo ponto e em outra na qual são alimentados em pratos diferentes. Para isso, foi utilizado o índice f descrito na Equação 28, na qual x_{GLY} é a fração molar de glicerol e x_{AcA} é a fração molar de ácido acético. Esse índice se explica pelo fato de que a velocidade de consumo do glicerol é uma reação de segunda ordem, dependendo tanto da concentração de glicerol como da concentração de ácido acético. Esse índice possibilita explicar o porquê da queda ou aumento da conversão e seletividade entre as diferentes configurações. Quanto maior for f, maior a velocidade de reação naquele estágio.

$$f = x_{GLY} \cdot x_{AcA} \tag{28}$$

Além da comparação da conversão e da seletividade, também foram avaliados os consumos específicos de energia do processo (ε_r e ε_c), a partir das Equações 25 e 26.

Com isso, foi feita uma análise do efeito que a alimentação em pratos diferentes dos reagentes exerce na seletividade de triacetina no processo. Por fim, os parâmetros criados para avaliar o consumo especifico de energia do processo (ε_r e ε_c) foram calculados resolvendo as equações 25 e 26.

4.3.2.2 Utilização de elemento de arraste na coluna de destilação reativa

O objetivo do elemento de arraste é promover uma melhora da seletividade de TAG, um aumento no grau de conversão e uma separação mais fácil dos componentes na coluna de destilação reativa. Nesse trabalho os elementos de arraste testados foram o acetato de isobutila (AIB) e o hexano (HEX) (HUNG et al., 2014; SOUZA, 2017), seguindo configuração idêntica àquela previamente representada na Figura 18, ou seja, os reagentes e o elemento de arraste são alimentados num mesmo estágio na coluna.

Os dois elementos de arraste (AIB e HEX) formam misturas azeotrópicas com a água e não possuem interação relevante com os outros compostos envolvidos nesse processo. Além disso, essas misturas azeotrópicas são mais leves do que o produto de interesse, garantindo que

a maior parte do elemento de arraste saia pelo topo da coluna de destilação (SOUZA, 2017; HUNG et al. 2014).

A quantidade de elemento de arraste na coluna de destilação reativa foi definida em relação à vazão de glicerol alimentada no equipamento. Na Tabela 10 são especificadas as faixas trabalhadas de elemento de arraste e a vazão molar de GLY na coluna de destilação reativa.

Tabela 10 – Quantidade dos elementos de arraste utilizado na reação de acetilação do glicerol

F_{GLY} (kmol·h^{-1})	AIB (%)	HEX (%)
8,3	0 - 140	0 - 25

Fonte: Autor

Com o objetivo de entender o desempenho do elemento de arraste ao longo da coluna, foi criado um parâmetro nomeado de p, que relaciona as frações molares dos produtos (MAG, DAG e TAG), com a quantidade de água da reação, prato a prato. Essa relação é definida pela Equação 29 e nela o número três no denominador se deve aos coeficientes estequiométricos.

$$p = \frac{x_{MAG}+x_{DAG}+x_{TAG}}{3 \cdot x_w} \tag{29}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

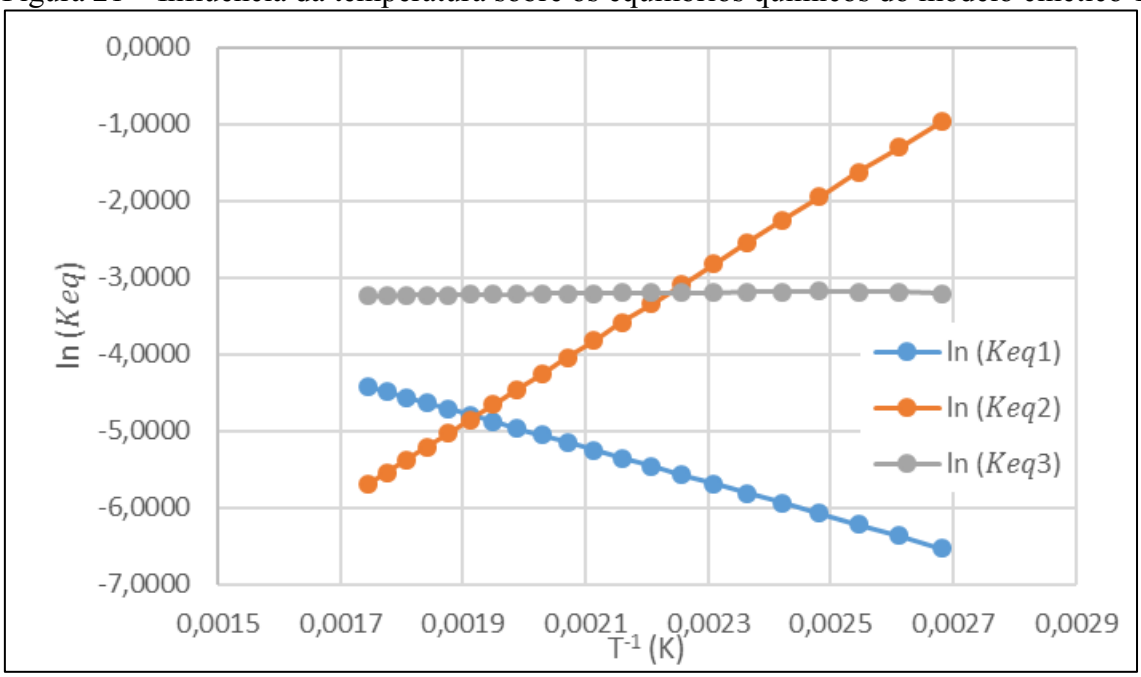
Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados do trabalho.

5.1 COMPARAÇÃO DO EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES DE ACETILAÇÃO

Primeiramente foi feita uma análise de três modelos cinéticos reportados em literatura (Modelo 1, Modelo 2 e Modelo 3), com o objetivo de escolher aquele que melhor representa o comportamento do sistema de acetilação de glicerol. Vale lembrar que no Modelo 1 é utilizado excesso de ácido acético como catalisador (GALAN et al., 2009), no Modelo 2 as reações são catalisadas por ácido sulfúrico (MUFRODI et al., 2012) e no Modelo 3 a resina Amberlyst catalisa heterogeneamente a reação (HUNG et al., 2014).

Com os parâmetros cinéticos reportados nos Modelos 1, 2 e 3 (Tabelas 5 a 7), foi aplicada a lei de Arrhenius, calculando-se as constantes cinéticas diretas k_i e as reversas k_{-i}. A partir dessas constantes cinéticas, determina-se a constante de equilíbrio K_{eq} de cada uma das reações (Equação 19). Ao se fazer um gráfico de $\ln K_{eq}$ como função de $1/T$, é possível estimar a energia livre de Gibbs de cada uma das reações (Equações 20 e 21). Na Figura 21, esse comportamento é analisado para o Modelo 1.

Figura 21 – Influência da temperatura sobre os equilíbrios químicos do modelo cinético 1



Fonte: Autor

Os coeficientes angulares de cada uma das retas da figura anterior são iguais a $-\frac{\Delta G^o_{reação}}{R}$. Esses coeficientes foram calculados e as energias livres de cada uma das reações, $\Delta G^o_{reação}$, são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Energias livres de Gibbs para o sistema reacional do modelo 1

	Reação 1	Reação 2	Reação 3
$\Delta G^o_{reação}$ (J·kmol^{-1})	$1{,}87 \cdot 10^7$	$-4{,}23 \cdot 10^7$	$-6{,}73 \cdot 10^5$

Fonte: Autor

Observa-se que a energia de Gibbs da primeira reação, na qual há formação de MAG, é maior do que zero. Isso significa que o equilíbrio se encontra deslocado para a esquerda da reação, na direção de formação de reagentes. Outro ponto interessante a ser comentado é o efeito da temperatura sobre o equilíbrio da reação 1: quanto mais alta for essa temperatura, mais o equilíbrio é deslocado para a direita, aumentando a conversão em produtos. Comportamento contrário é percebido nas reações 2 e 3, nas quais a energia de Gibbs é negativa.

Os valores das energias de Gibbs das três reações, discriminados na tabela anterior, permitem que se estime os valores das energias livres dos produtos MAG, DAG e TAG. Para isso, foram tomados como referência da literatura (*National Institute of Standards and Technology* ou NIST) os valores de ΔG° da glicerina, do ácido acético e da água, como apresentado na Tabela 12. A partir desses dados e empregando a Equação 22, foram então determinadas energias livres da monoacetina, da diacetina e da triacetina.

Tabela 12 – Dados de Energia de Gibbs por componente para o modelo 1

	GLY	AcA	W	MAG	DAG	TAG
ΔG° (J·kmol^{-1})	$-4{,}39 \cdot 10^8$	$-3{,}00 \cdot 10^8$	$-2{,}29 \cdot 10^8$	$-4{,}91 \cdot 10^8$	$-6{,}04 \cdot 10^8$	$-6{,}76 \cdot 10^8$

Fonte: Autor

Na Tabela 13 se faz uma comparação dos valores de energia livre calculados a partir do Modelo 1 com os valores encontrados em literatura na NIST, para os diferentes produtos da reação. Pode-se observar que os erros entre os valores previstos da energia livre e aqueles de referência da literatura são relativamente pequenos. Para a DAG e TAG, por exemplo, esses erros foram inferiores a 1%.

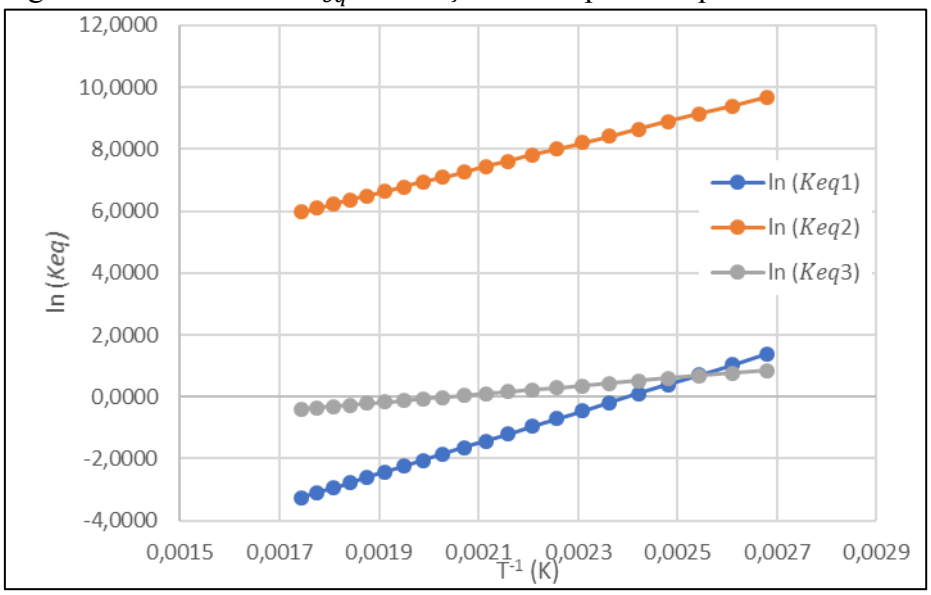
Tabela 13 – Comparação da energia de Gibbs calculada com a NIST para o modelo 1

Componentes	ΔG° (J·kmol^{-1}) referência NIST	ΔG° (J·kmol^{-1}) calculado	erro (%)
MAG	-5,19·10^{8}	-4,91·10^{8}	+5,40
DAG	-5,99·10^{8}	-6,04·10^{8}	-0,91
TAG	-6,79·10^{8}	-6,76·10^{8}	+0,40

Fonte: Autor

De modo análogo à abordagem feita para o Modelo 1, na Figura 22 se analisa o comportamento da constante de equilíbrio K_{eq} em função da temperatura para o sistema reacional sugerido por Mufrodi et al. (2012) e aqui chamado de Modelo 2. O comportamento das retas nessa figura indica que um aumento de temperatura desloca o equilíbrio das três reações para a esquerda, no sentido de formação de reagentes. Além disso, confrontando-se as Figuras 21 e 22, vê-se que os equilíbrios previstos pelos Modelos 1 e 2 são completamente diferentes entre si.

Figura 22 – Gráfico de K_{eq} em função da temperatura para o modelo 2



Fonte: Autor

A partir dos coeficientes angulares das retas, foram determinadas as energias de Gibbs para as três reações do sistema regido pelo Modelo 2, como se indica na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados de Energia de Gibbs para o sistema reacional do modelo 2

	Reação 1	Reação 2	Reação 3
$\Delta G^{o}_{reação}$ (J·kmol^{-1})	-4,12·10^{7}	-3,28·10^{7}	-1,11·10^{7}

Fonte: Autor

Com os valores das energias de Gibbs das reações do processo, foi possível obter as energias livres dos produtos MAG, DAG e TAG, tomando como referência os dados de energia de Gibbs da glicerina, do ácido acético e da água (NIST) e solucionando a Equação 22. Esses resultados são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 – Dados de Energia de Gibbs por componente para o modelo 2

	GLY	AcA	W	MAG	DAG	TAG
ΔG° (J·kmol^{-1})	-4,39·10^{8}	-3,00·10^{8}	-2,29·10^{8}	-5,51·10^{8}	-6,55·10^{8}	-7,37·10^{8}

Fonte: Autor

Os resultados obtidos foram comparados com os reportados na literatura (NIST) e isso é indicado na tabela a seguir, com os respectivos erros encontrados. Pode-se notar que o desvio entre os valores de referência e aqueles previstos é superior a 6% em todas as reações. Em tese, o equilíbrio de um sistema reacional não deveria ser influenciado pelo tipo de catalisador usado, ou seja, o comportamento dos Modelos 1 e 2 deveria ser o mesmo. Desse modo, tendo-se em mente os desvios razoáveis entre os ΔG° indicados na Tabela 16, a cinética expressa no Modelo 2 não será usada nas simulações desse trabalho.

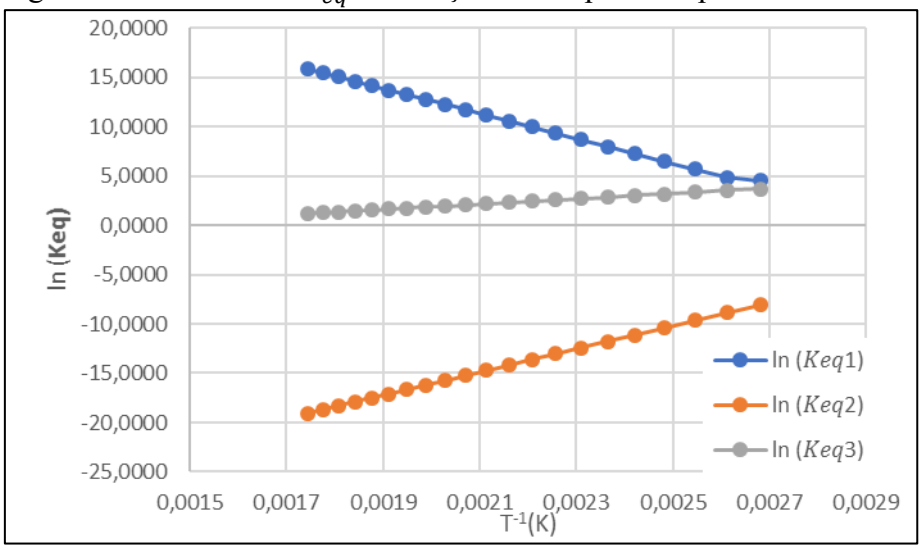
Tabela 16 – Comparação da energia de Gibbs calculada com a NIST para o modelo 2

Componentes	ΔG° (J·kmol^{-1}) referência NIST	ΔG° (J·kmol^{-1}) calculado	erro (%)
MAG	-5,19·10^{8}	-5,51·10^{8}	-6,14
DAG	-5,99·10^{8}	-6,55·10^{8}	-9,33
TAG	-6,79·10^{8}	-7,37·10^{8}	-8,56

Fonte: Autor

Por fim, para o Modelo 3 (HUNG et al., 2014), no qual foi utilizada a resina *Amberlyst-15*, os perfis da constante de equilíbrio em função da temperatura podem ser vistos na figura a seguir. Comparando-se as Figuras 21, 22 e 23, nota-se que os equilíbrios previstos pelos Modelos 1, 2 e 3 são completamente diferentes entre si. Como se discutiu anteriormente, isso não deveria acontecer, pois os equilíbrios não são influenciados pelo tipo de catalisador.

Figura 23 – Gráfico de K_{eq} em função da temperatura para o modelo 3



Fonte: Autor

Com posse destes dados e do comportamento de cada equação embutida no sistema reacional, foi encontrada a energia livre de Gibbs para cada reação na Tabela 17, sabendo que o parâmetro $-\frac{\Delta G^o_{reação}}{R}$, da equação linearizada 21, é o coeficiente angular da reta.

Tabela 17 – Dados de Energia de Gibbs para o sistema reacional do modelo 3

	Reação 1	Reação 2	Reação 3
$\Delta G^o_{reação}$ (J·kmol^{-1})	$1{,}04 \cdot 10^8$	$-9{,}76 \cdot 10^7$	$-2{,}23 \cdot 10^7$

Fonte: Autor

Na a reação 1, na qual há a formação de MAG, o equilíbrio se encontra deslocado na direção dos reagentes, por possuir valor de energia de Gibbs maior que zero. Já as reações 2 e 3, onde são formados DAG e TAG, têm seu equilíbrio deslocado na direção dos produtos, por possuírem valores de energia de Gibbs menor que zero.

Com os valores das energias de Gibbs das reações do processo, foi possível obter as energias de Gibbs dos produtos MAG, DAG e TAG atreladas ao Modelo 3, de maneira análoga ao que se fez anteriormente. Esses dados são representados na Tabela 18.

Tabela 18 – Dados de Energia de Gibbs por componente para o modelo 3

	GLY	AcA	W	MAG	DAG	TAG
ΔG° (J·kmol^{-1})	$-4{,}39 \cdot 10^8$	$-3{,}00 \cdot 10^8$	$-2{,}29 \cdot 10^8$	$-4{,}06 \cdot 10^8$	$-5{,}75 \cdot 10^8$	$-6{,}68 \cdot 10^8$

Fonte: Autor

Os resultados obtidos foram comparados com os reportados na literatura (NIST) e a Tabela 19, a seguir, mostra essa comparação. O desvio de ΔG° para o MAG é muito alto, alcançando quase 22%.

Tabela 19 – Comparação da energia de Gibbs calculada com a NIST para o modelo 3

Componentes	ΔG° (J·kmol^{-1}) referência NIST	ΔG° (J·kmol^{-1}) calculado	erro (%)
MAG	$-5{,}19 \cdot 10^{8}$	$-4{,}06 \cdot 10^{8}$	+21,79
DAG	$-5{,}99 \cdot 10^{8}$	$-5{,}75 \cdot 10^{8}$	+4,06
TAG	$-6{,}79 \cdot 10^{8}$	$-6{,}68 \cdot 10^{8}$	+1,60

Fonte: Autor

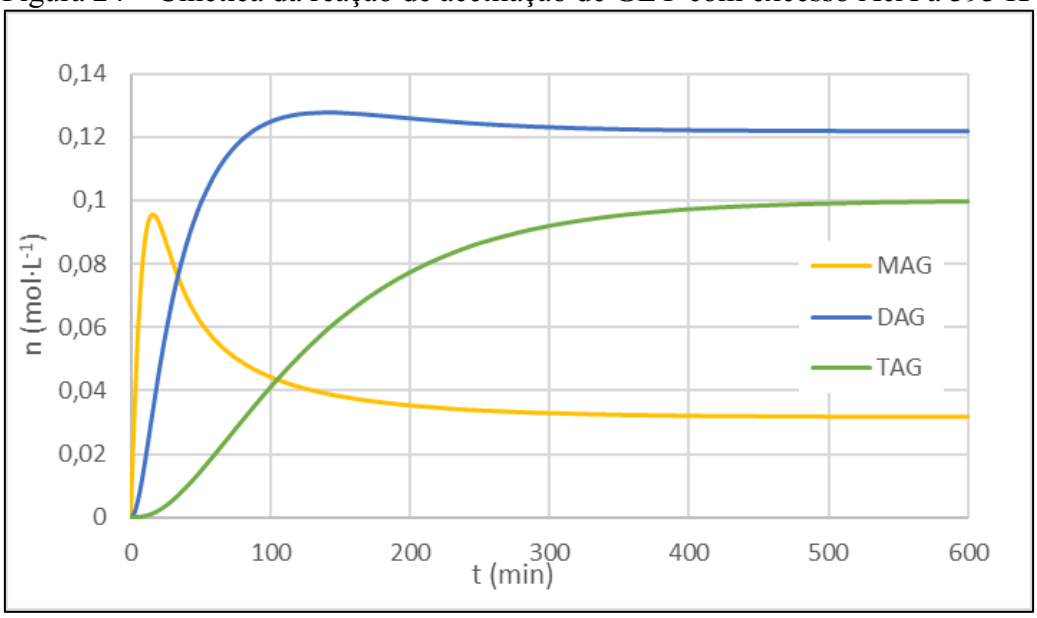
Confrontando-se os resultados das energias livres de Gibbs dos três modelos cinéticos (Tabelas 13, 16 e 19), nota-se que o proposto por Galan et al. (2009) é aquele que leva aos menores valores de erro em ΔG°. Em razão disso, essa rota cinética foi a escolhida para ser adotada nas simulações das topologias estudadas no trabalho. A partir desse ponto, qualquer análise ou comentário que envolva a cinética das reações tem como base o Modelo 1, no qual se usa excesso de ácido acético como catalisador.

5.1.1 Estudo cinético da acetilação do glicerol com ácido acético em excesso

A conversão de GLY e a seletividade em TAG foram obtidas variando a temperatura de 373 a 573 K e resolvendo-se as equações diferenciais ordinárias descritas nas Equações 9 a 14, até um tempo de 500 minutos, quando se garante que o equilíbrio tenha sido atingido, como pode ser visto pela Figura 24, realizando essas analise para uma temperatura de 393K.

Percebe-se analisando a Figura 24 que em 500 minutos o sistema já está em equilíbrio químico, em virtude disto o comportamento da molaridade dos produtos permanecem constantes.

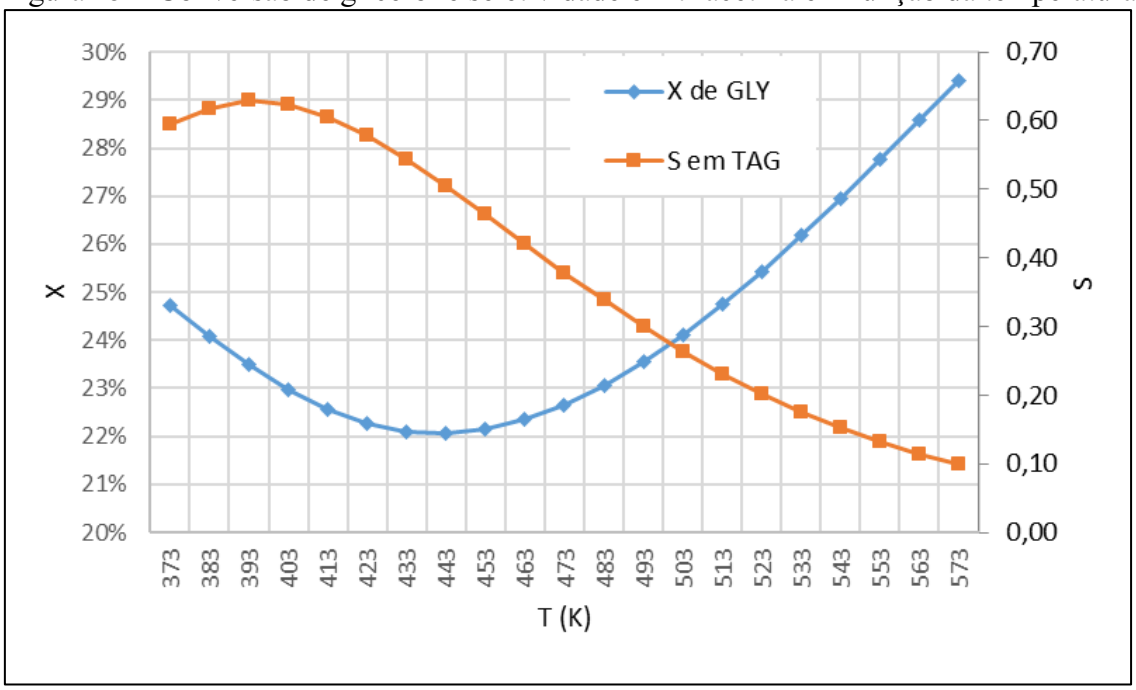
Figura 24 – Cinética da reação de acetilação de GLY com excesso AcA à 393 K



Fonte: Autor

Os resultados das análises da conversão e seletividade podem ser vistos na Figura 25.

Figura 25 – Conversão de glicerol e seletividade em triacetina em função da temperatura

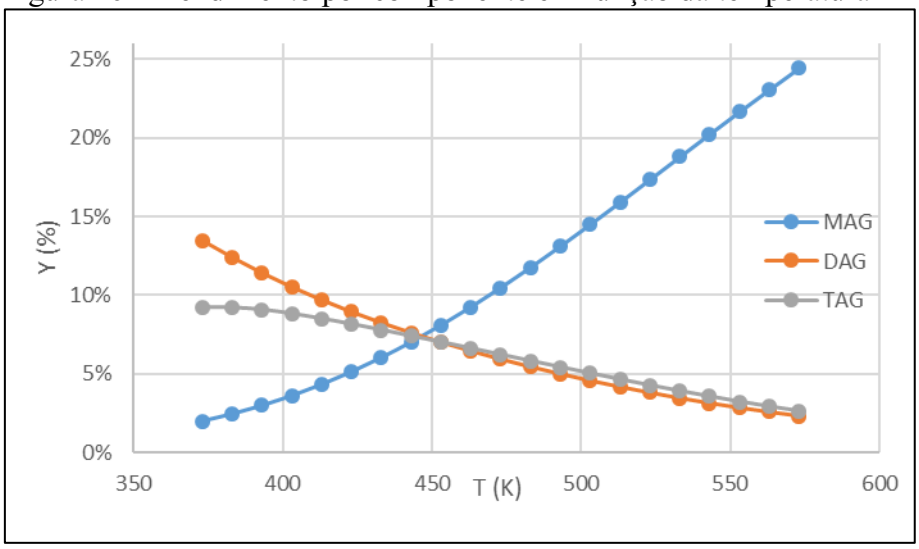


Fonte: Autor

Para temperaturas mais altas do que 450 K, percebe-se uma diminuição na seletividade de TAG com o aumento da temperatura, mesmo com a conversão de GLY aumentando. Nota-se também a presença de um ponto de máximo na curva da seletividade e um de mínimo na curva da conversão, em temperaturas de 388 K e 443 K, respectivamente. Com o intuito de se

aprofundar a análise do efeito da temperatura sobre o sistema reacional, é interessante se ver o comportamento dos rendimentos por componente Y, como exibido na Figura 26.

Figura 26 – Rendimento por componente em função da temperatura



Fonte: Autor

Nas curvas de rendimento, nota-se que com o aumento da temperatura, há uma maior produção de MAG e uma queda considerável nas produções de DAG e TAG. Isso corrobora os dados apresentados previamente na Tabela 10, na qual as energias livres das reações de formação de MAG, DAG e TAG foram iguais a $1{,}87 \cdot 10^{7}$, $-4{,}23 \cdot 10^{7}$ e $-6{,}73 \cdot 10^{5}$ $J \cdot kmol^{-1}$. Quando o valor de $\Delta G^{o}_{reação}$ for positivo, um aumento de temperatura faz com que o equilíbrio da reação seja deslocado para a direita, no sentido de formação de produtos, como acontece para o MAG.

Com os resultados de conversão, seletividade e rendimento mostrados anteriormente, percebe-se que é viável trabalhar com uma temperatura próxima a 373 K (100°C), já que nesse patamar tem-se uma boa seletividade e bom rendimento de TAG no sistema reacional, juntamente com uma conversão próxima de 25%.

5.2 ANÁLISE DAS TOPOLOGIAS DE PROCESSO

Nesta seção do trabalho, são apresentados os resultados das análises feitas sobre as topologias dos processos, suas condições e comparação de consumo de energia.

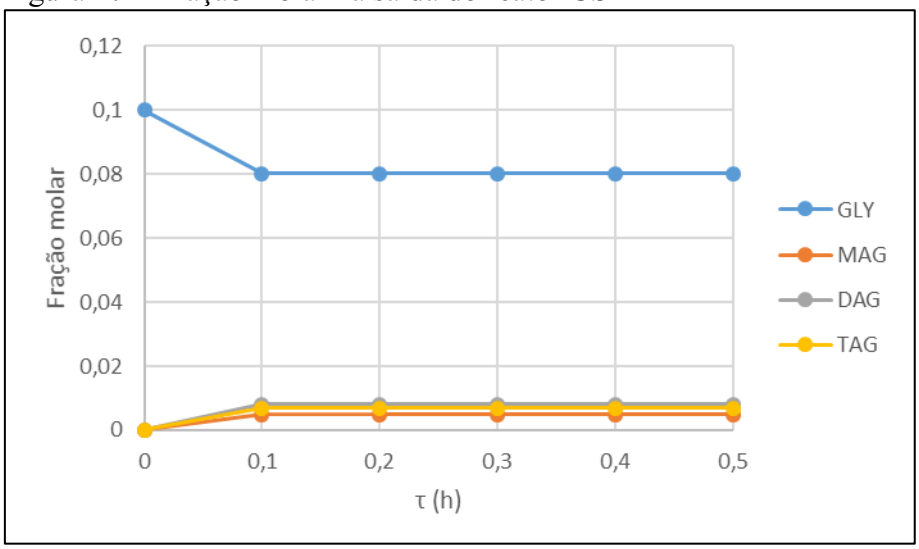
5.2.1 Produção de TAG em reator de mistura perfeita com ácido acético em excesso

Foram simulados os dados de processo de um sistema composto por um reator CSTR e uma coluna de destilação, intitulada de topologia 1, em AspenPlus®, utilizando as condições de operação mostradas na Tabela 9 e a uma temperatura de 373 K no reator. O catalisador usado nesse sistema reacional é o próprio ácido acético, numa relação molar GLY/AcA igual a 1:11.

Na Figura 27 se faz uma análise da influência do tempo de residência τ sobre as frações molares dos componentes na corrente que sai do CSTR. À medida que o tempo de residência é variado, percebe-se que a conversão máxima do GLY ocorre em 0,1 hora de reação. Mesmo assim, essa conversão é baixa, atingindo um valor de 25%, e a quantidade de DAG produzido é superior à de TAG.

Para tempos de residência maiores que 0,1 h, vê-se que o equilíbrio foi atingido e as concentrações de saída dos reagentes e dos produtos não variam mais. Assim, foi adotado um tempo de residência de 0,1 h no reator para simular os dados do processo, não havendo mais consumo de reagentes e nem formação de produtos.

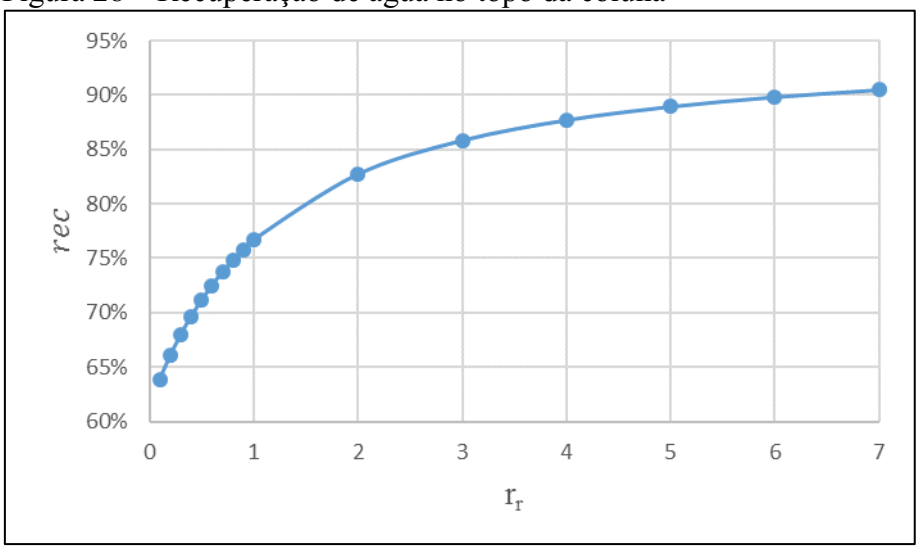
Figura 27 – Fração molar na saída do reator CSTR



Fonte: Autor

A corrente de saída do reator é direcionada para uma coluna de destilação (Figura 17), a fim de separar o MAG, DAG e TAG, mais pesados, da água, que é mais leve. Na Figura 28 se faz uma análise da influência da razão de refluxo (r_r) sobre a porcentagem de recuperação de água no topo da coluna (rec), para uma razão de destilado (d) fixa e igual a 0,2.

Figura 28 – Recuperação de água no topo da coluna

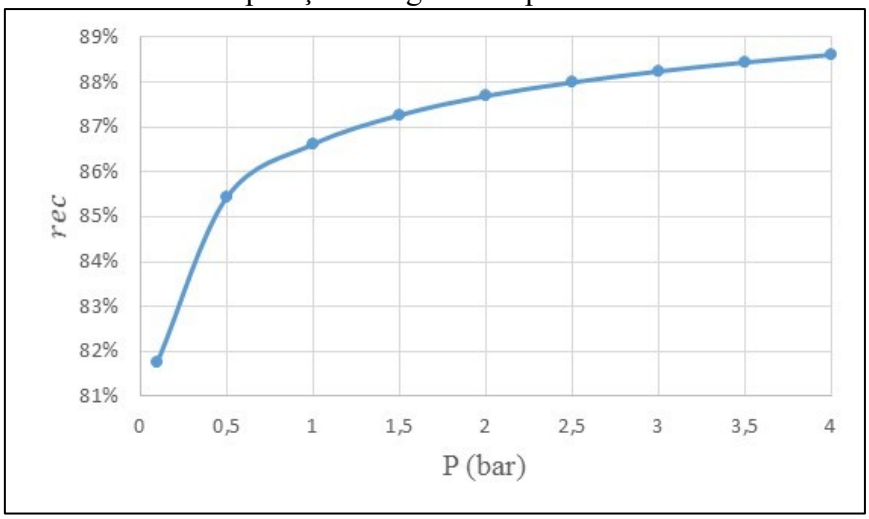


Fonte: Autor

Observa-se pela figura anterior que, com o aumento de r_r, a recuperação de água no topo da coluna (rec) também aumenta. Para valores de r_r superiores a 4 têm-se elevadas porcentagens de recuperação, em torno de 88%, chegando ao máximo, neste estudo, de 90%. Foi escolhido utilizar r_r igual a 4, uma vez que para valores maiores que esse, rec fica relativamente constante. Vale salientar que trabalhar com r_r e d altos está diretamente relacionado em aumento no gasto energético na operação da coluna.

Ao se estudar o efeito que a pressão de topo da coluna exerce sobre rec, nota-se a viabilidade em trabalhar com 2 bar, uma vez o comportamento de rec com pressões acima desse valor não têm grandes alterações, como pode ser visto na Figura 29.

Figura 29 – Efeito da pressão na coluna de destilação para a recuperação de água no topo



Fonte: Autor

Por fim, os parâmetros encontrados acima foram inseridos no *software* e foram feitas as simulações dos gastos energéticos deste processo no refervedor (ε_r) e no condensador (ε_c), obtendo-se consumos específicos ε_r igual a 17,1 MJ·kg^{-1} e ε_c igual a 14,7 MJ·kg^{-1}.

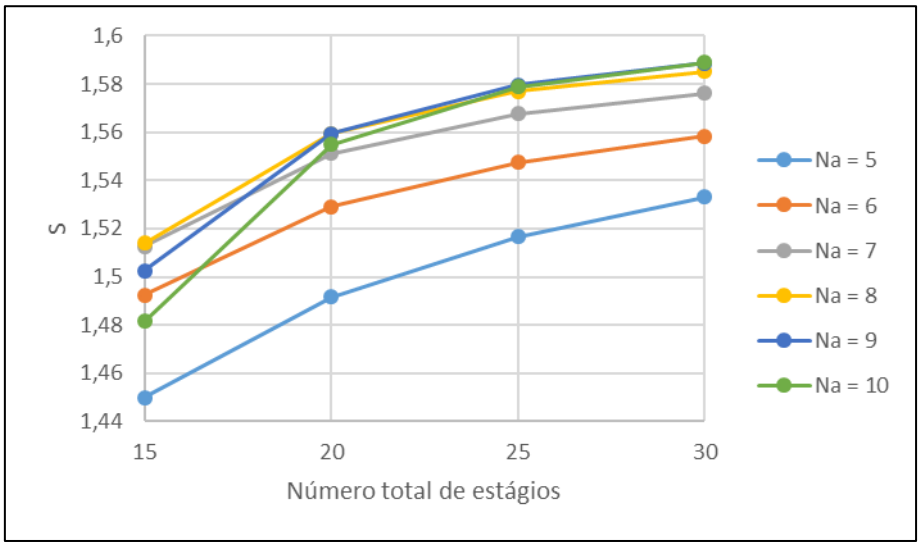
5.2.2 Produção de triacetina em coluna de destilação reativa

Foram simulados os dados de processo de um sistema disposto com uma coluna de destilação reativa (Figura 18), intitulada de topologia 2, em AspenPlus®, utilizando as condições de processo do Modelo 1, proposto por Galan et al. (2009).

Sabendo que a coluna de destilação reativa é dividida em duas partes, foi estudado o local ideal de alimentação da coluna, bem como a quantidade mínima necessária de pratos para que a reação e a separação ocorram completamente. Neste caso, o critério utilizado para identificar a quantidade de pratos necessários para a separação é o que aumenta a recuperação de água no topo e a quantidade de pratos necessários para a reação é o mínimo para atingir o equilíbrio químico.

A princípio, o estudo foi feito com uma coluna de 30 pratos, variando gradativamente a alimentação e diminuindo a quantidade de pratos até se achar um nível ideal para o *layout* do equipamento. A figura a seguir mostra o resultado deste estudo, analisando a seletividade em TAG.

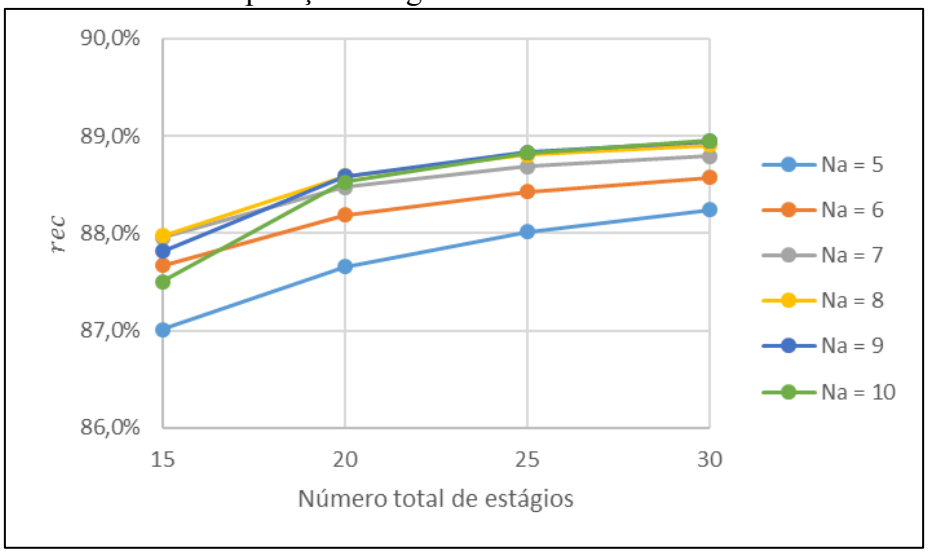
Figura 30 – Influência do número de estágios e do prato de alimentação na seletividade em TAG



Fonte: Autor

Analisando a Figura 30, é possível perceber que a variável S fica praticamente constante, num intervalo de 1,55 a 1,59, quando são utilizados mais de vinte pratos e a alimentação for feita a partir do sétimo prato. Entretanto, é importante analisar também a recuperação de água no topo da coluna, para avaliar se o número de pratos que contemplam a zona de separação é suficiente. A Figura 31 mostra o estudo realizado.

Figura 31 – Influência do número de estágios e do prato de alimentação na recuperação de água



Fonte: Autor

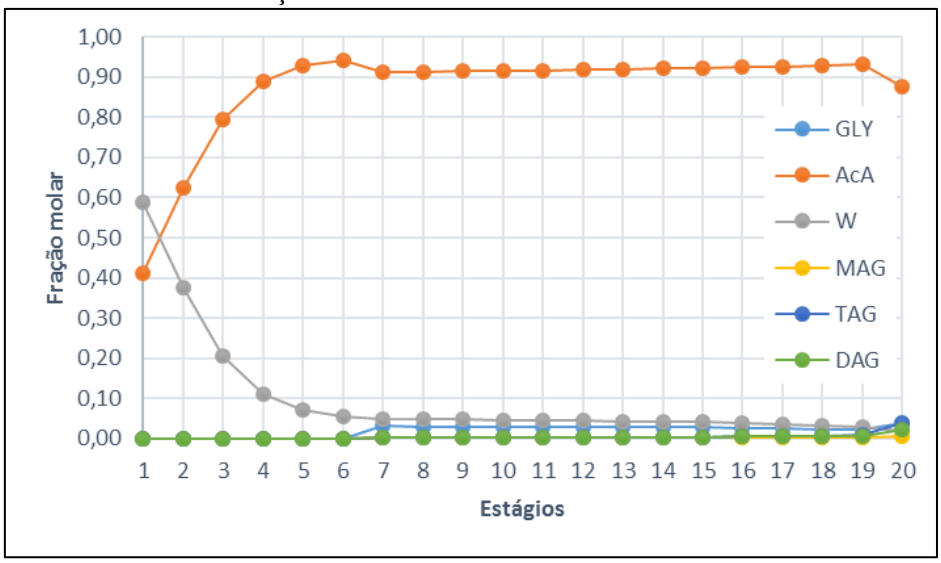
É possível perceber, de forma similar à Figura 30, que a partir do sétimo prato de alimentação a variável rec fica quase constante quanto são utilizados mais de vinte pratos, obtendo taxas de recuperação próximas a 89%. Isso significa que a maior parcela de água está saindo no topo da coluna, o que é um dos propósitos desse equipamento. Portanto, com base nas figuras 30 e 31, foi escolhido se trabalhar com uma coluna reativa com vinte pratos e a alimentação sendo feita no sétimo prato.

O tempo de residência τ utilizado na coluna de destilação reativa foi obtido solucionando a Equação 27. Nessa equação, parte-se do princípio que os tempos de residência no reator de mistura e na coluna reativa têm que ser iguais entre si, de modo a se ter uma comparação equivalente entre os equipamentos. Sabendo que o número de pratos na zona reativa da coluna é igual a 14 e que o tempo de residência no CSTR é de 0,1 h, o tempo de residência em cada prato na coluna foi de 0,007 h. A pressão no topo da coluna foi de 2 bar, valor igual àquele utilizado na coluna de destilação da topologia 1.

Verificou-se a influência da razão de refluxo r_r e da razão de destilado d sobre o desempenho da coluna de destilação reativa. Observou-se que as melhores condições de

operação nesse equipamento correspondem às mesmas que foram usadas na coluna de destilação da topologia 1, com d igual a 0,2 e r_r de 4, proporcionando taxas de recuperação de água próximas a 90%. A Figura 32 mostra o perfil de composição molar dos diferentes componentes, na fase líquida, da coluna reativa para as condições de operação mencionadas nesse parágrafo. O estágio 1 representa o topo da coluna enquanto o 20 o fundo do equipamento.

Figura 32 – Perfil das frações molares da fase liquida ao longo da coluna de destilação reativa



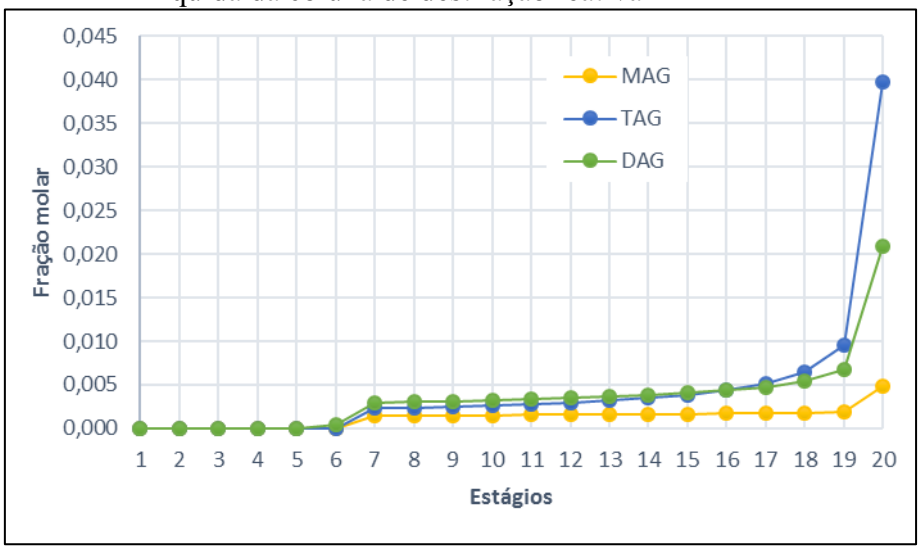
Fonte: Autor

Como já dito, esta rota de estudo utiliza excesso de ácido acético como catalisador do processo. Em virtude disto, percebe-se, pela figura anterior, que o AcA representa a maior parcela das composições ao longo da coluna. Juntamente com a água, ele é um dos componentes leves desse processo de separação. Além disso, a quase totalidade de água é retirada no topo da coluna.

Outro ponto interessante a ser comentado na Figura 32 envolve a fração molar de água abaixo do prato de alimentação, no estágio 7. Essa fração de água é mantida num patamar baixo, o que é relevante para se deslocar o equilíbrio das reações para a direita, favorecendo a formação de produtos.

Para melhor visualização, na Figura 33 se ampliam os perfis de fração molar de MAG, DAG e TAG, mantendo-se o mesmo padrão de cores na representação das curvas. Pelo fato de serem pouco voláteis, esses produtos são retirados no fundo da coluna reativa. Outro ponto positivo é a predominância de TAG em relação aos subprodutos MAG e DAG, provenientes das reações 1 e 2.

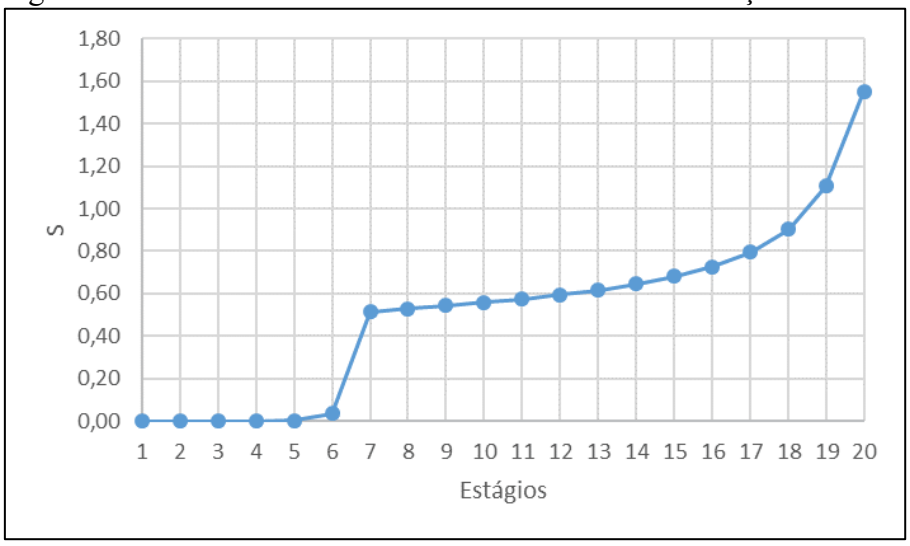
Figura 33 – Perfil das frações molares de MAG, DAG e TAG na fase líquida da coluna de destilação reativa



Fonte: Autor

Na Figura 34 se indica a variação da seletividade de TAG ao longo da coluna reativa. Analisando-se esse comportamento, nota-se que após o prato de alimentação a seletividade de TAG aumenta em um perfil exponencial, mostrando a efetividade operacional da coluna, uma vez que a maior parcela de água está sendo separada durante a reação, deslocando o equilíbrio e aumentando assim a formação de triacetina no processo.

Figura 34 – Seletividade de triacetina na coluna de destilação reativa



Fonte: Autor

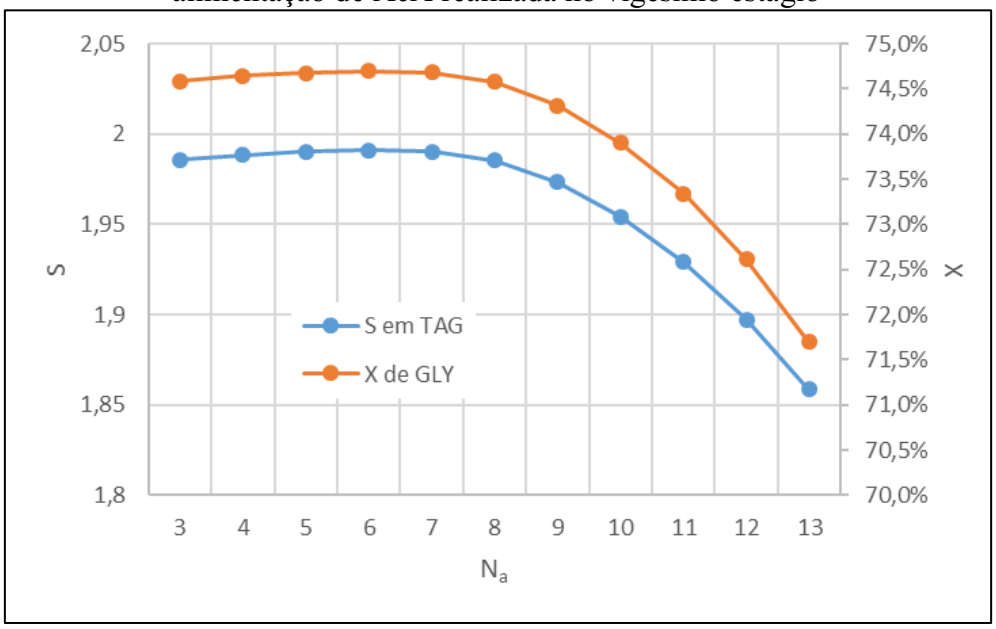
Após a simulação do processo no *software*, foram feitas as simulações dos gastos energéticos no refervedor (ε_r) e no condensador (ε_c), obtendo-se ε_r igual a 5,0 MJ/kg de triacetina e ε_c igual a 4,7 MJ/kg de triacetina.

5.2.3 Produção de TAG em coluna reativa com alimentação de reagentes em pratos diferentes

Foram simulados os dados de processo de um sistema disposto com uma coluna de destilação reativa em AspenPlus®, com alimentação dos reagentes (AcA e GLY) sendo feitas em pratos diferentes. O glicerol, mais pesado, foi alimentado em estágios mais acima dos estágios de alimentação de ácido acético, mais leve.

O primeiro estudo foi feito com a alimentação do reagente AcA feita no vigésimo estágio, ou seja, no último prato da coluna, e se variando a posição N_a do estágio de alimentação do glicerol. Na Figura 35 é esboçado o comportamento da seletividade S e do grau de conversão X em função de N_a.

Figura 35 – Efeito na seletividade em TAG e da conversão de GLY com alimentação de AcA realizada no vigésimo estágio



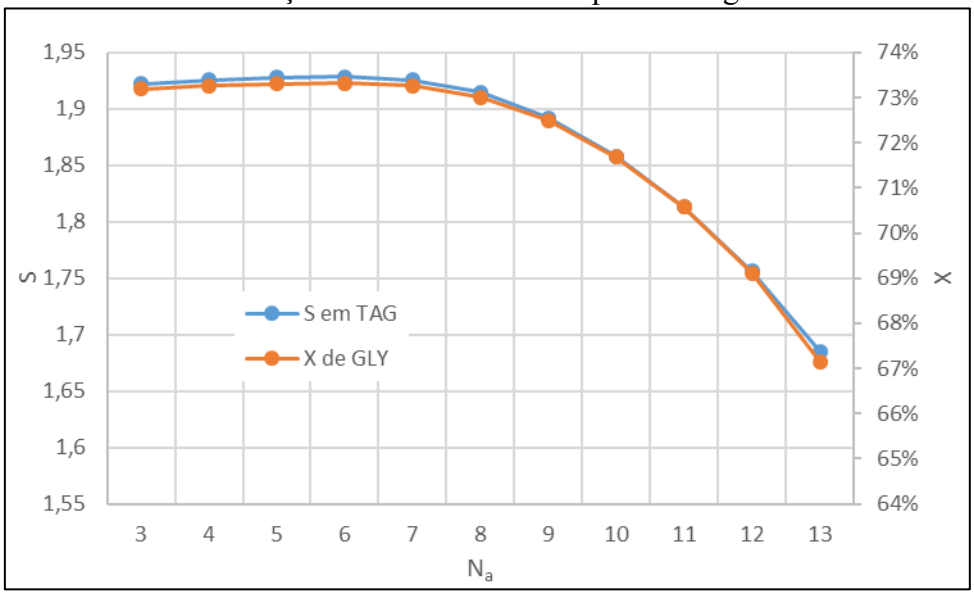
Fonte: Autor

Percebe-se pela figura anterior que a seletividade em triacetina e a conversão da reação para alimentações de glicerol realizadas do prato 3 ao 7 se mantêm praticamente constantes e em patamares próximos a 1,98 e 74,6 %, respectivamente. Essas duas variáveis começam a diminuir a partir do prato 8, mostrando que convém alimentar o glicerol entre os estágios 3 a 7.

Fez-se a mesma análise da Figura 35, mas agora para uma alimentação de ácido acético no prato 15, ao invés do 20. A Figura 36 ilustra os efeitos na seletividade e na conversão para essa mudança na posição de alimentação do AcA. Neste sistema, de forma análoga ao anterior,

a seletividade em triacetina e a conversão do glicerol se mantêm constantes até o sétimo estágio, com valores próximos a 1,90 e 73,00 %, respectivamente. A partir do oitavo estágio, S e X também diminuem, mas de maneira mais intensa do que aquela observada na Figura 35.

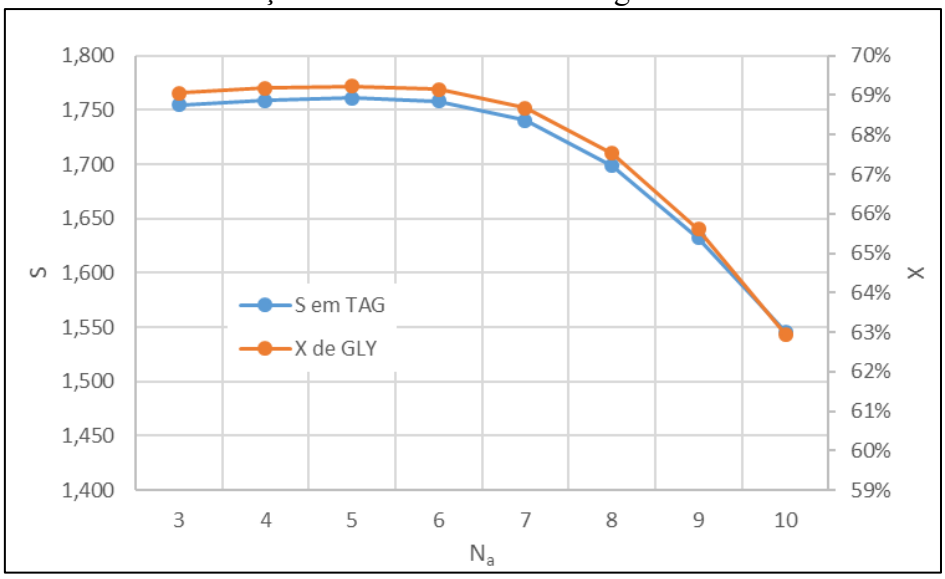
Figura 36 – Efeito na seletividade em TAG e da conversão de GLY com alimentação de AcA no décimo quinto estágio



Fonte: Autor

Por fim, essa mesma análise foi realizada posicionando-se a alimentação de ácido acético no décimo prato da coluna reativa. A Figura 37 mostra os efeitos na seletividade e na conversão neste sistema.

Figura 37 – Efeito na seletividade em TAG e da Conversão em GLY com alimentação de AcA no décimo estágio



Fonte: Autor

Para esse último estudo, em comparação aos outros dois comentados anteriormente, a seletividade e a conversão foram mais baixas. Além disso, a conversão e a seletividade se mantiveram constantes somente até o sexto prato, com valores próximos a 1,75 e 69 %.

Ao se comparar as três análises, percebe-se que o estágio onde é feita a alimentação do ácido acético influencia diretamente nos parâmetros de seletividade em TAG e conversão de GLY. A Tabela 20 mostra um resumo dos melhores pratos de alimentação para o glicerol, considerando posições diferentes para a entrada de ácido acético. Analisando-se essa tabela, nota-se que a melhor condição de seletividade S e de conversão X acontece quando a alimentação do ácido acético é feita no último estágio e o glicerol alimentado no sexto.

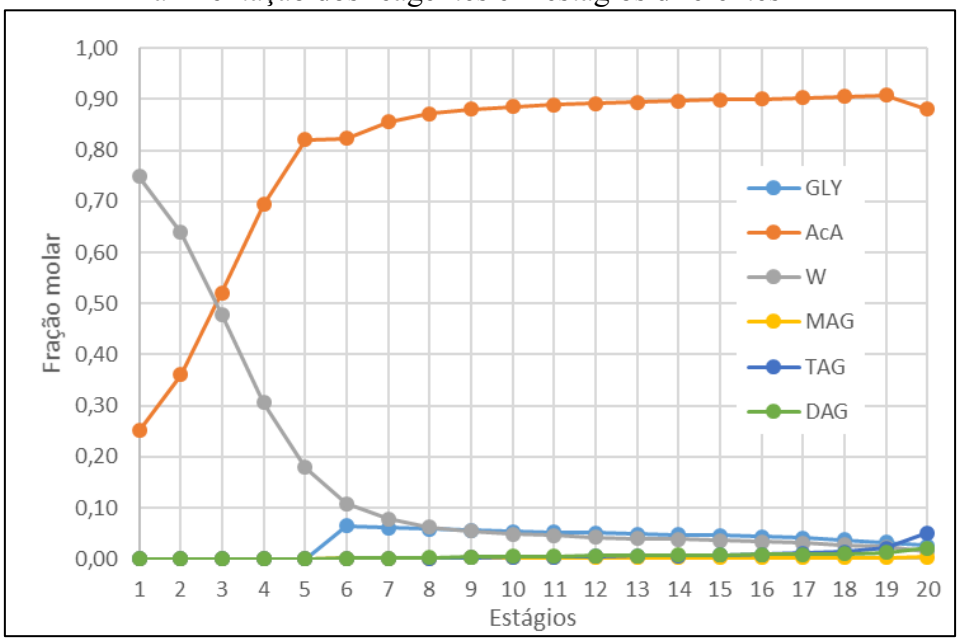
Tabela 20 – Resultados ótimos de seletividade em TAG e conversão em GLY para coluna reativa com alimentação em estágios diferentes

N_a (AcA)	N_a (GLY)	S	X
20	6	1,99	74,70 %
15	6	1,93	73,33 %
10	5	1,75	69,15 %

Fonte: Autor

A partir dessa melhor condição, foi feito o estudo dos perfis das frações molares dos compostos envolvidos neste processo, ao longo da coluna de destilação reativa, como indica a Figura 38. De modo semelhante ao observado na Figura 32, percebe-se que a fração molar mais elevada é a de AcA, em virtude do excesso utilizado no sistema reacional.

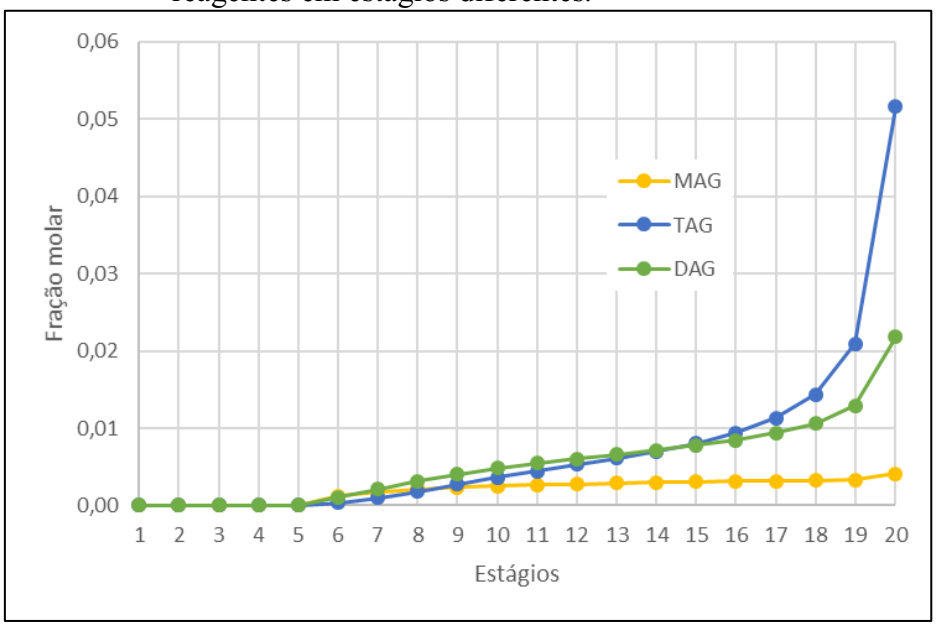
Figura 38 – Frações molares dos componentes da reação de acetilação do glicerol ao longo da coluna de destilação reativa com alimentação dos reagentes em estágios diferentes



Fonte: Autor

Como as frações molares dos produtos (MAG, DAG e TAG) ficam em uma escala menor do que da água e do ácido acético, na Figura 39 essas frações são plotadas isoladamente. Vê-se que os produtos, em sua totalidade, estão saindo no fundo da coluna.

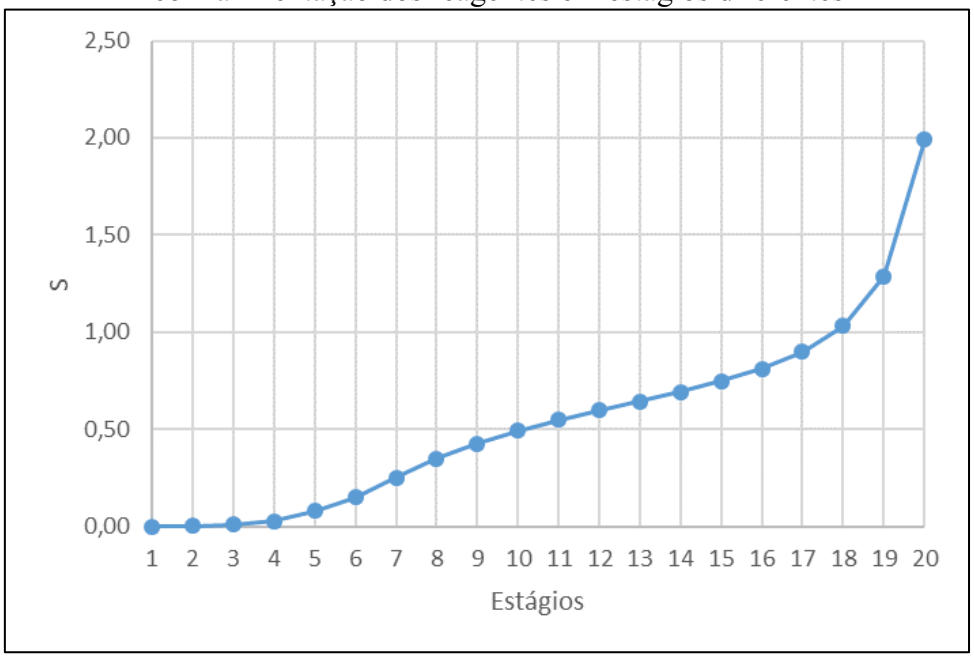
Figura 39 - Perfil das frações molares de MAG, DAG e TAG na fase líquida da coluna de destilação reativa com alimentação dos reagentes em estágios diferentes.



Fonte: Autor

Analisando a seletividade de TAG ao longo da coluna, nota-se que após o quinto estágio a seletividade de TAG aumenta, mostrando a efetividade dessa alimentação em pratos distintos, uma vez que a maior parcela de água está sendo recuperado no topo durante a reação, aumentando assim a formação de TAG no processo, o que pode ser visto na Figura 40.

Figura 40 – Seletividade em TAG ao longo da coluna de destilação reativa com alimentação dos reagentes em estágios diferentes



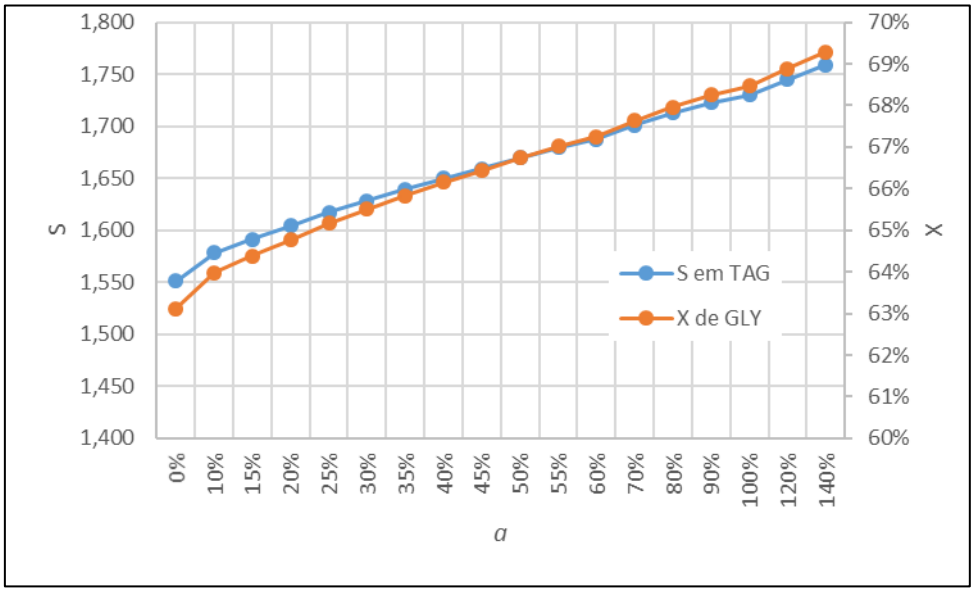
Fonte: Autor

Após a simulação do processo no *software* foram feitas as estimativas dos gastos energéticos no refervedor (ε_r) e no condensador (ε_c), obtendo-se ε_r igual a 3,92 MJ/kg de triacetina e ε_c igual a 3,95 MJ/kg de triacetina.

5.2.4 Produção de TAG em coluna reativa em presença de elemento de arraste

Para melhorar a seletividade e a conversão na coluna reativa, foram feitos testes com a presença de dois agentes de arraste, iniciando-se a análise com o AIB. Na Figura 41, verificou-se o efeito da porcentagem a do elemento de arraste sobre S e sobre X. A variável a expressa a quantidade de elemento de arraste em relação à quantidade de glicerol alimentado.

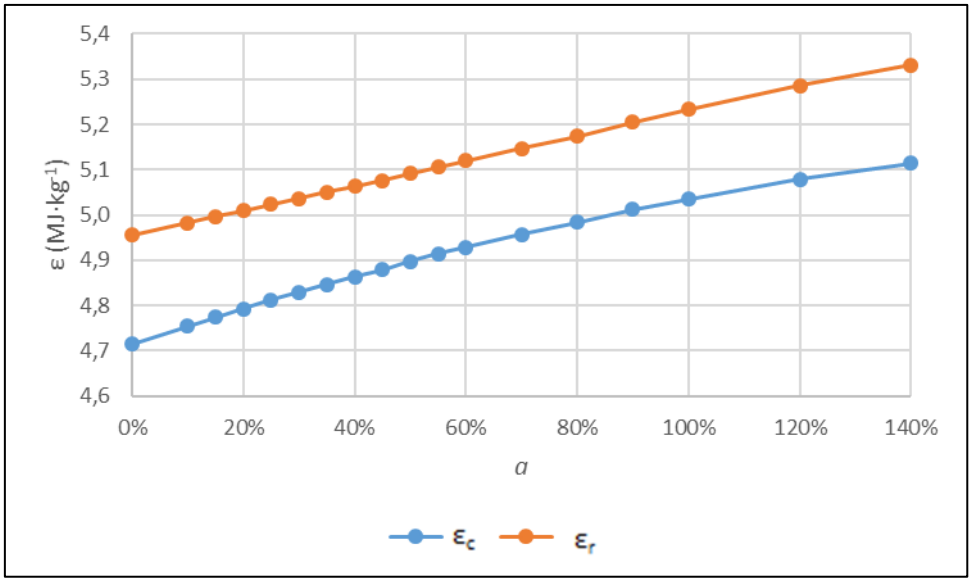
Figura 41 – Seletividade em TAG e conversão de GLY em presença do elemento de arraste AIB



Fonte: Autor

Como visto na Figura 41, há ganhos relevantes em conversão e seletividade a medida que aumenta a composição do elemento de arraste no processo. Entretanto, com a adição do AIB nesta coluna, tende-se a gerar gastos energéticos específicos maiores. A Figura 42 mostra essa análise, comparando a quantidade de elemento de arraste (*a*) com os gastos energéticos específicos no refervedor e no condensador.

Figura 42 – Influência nos gastos energéticos específicos em presença de acetato de isobutila como elemento de arraste.

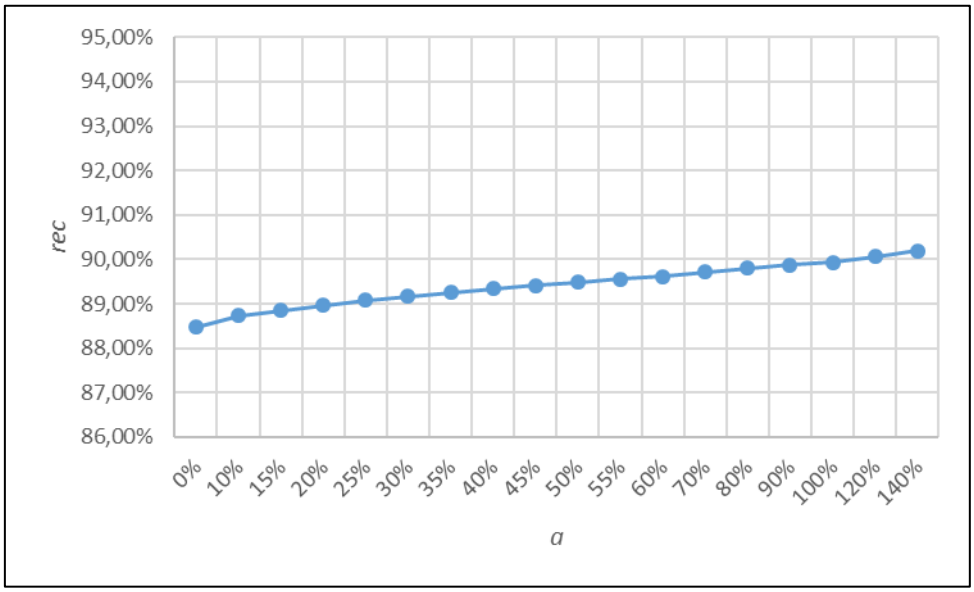


Fonte: Autor

Analisando a Figura 42, percebe-se que os ganhos energéticos aumentam em relação ao caso base ($a = 0$). Entretanto, ao se trabalhar com quantidades de arraste muito baixas, os ganhos em seletividade e conversão não são expressivos**.** Neste cenário, foi escolhido trabalhar com a quantidade de 100 % de AIB em relação ao que foi alimentando de GLY, o que corresponderia a uma vazão molar de AIB 8,3 kmol·hr^{-1}, por expressar boa seletividade e conversão, com razoáveis valores de gastos energéticos específicos.

Além da questão da seletividade e da conversão, a potencialização da recuperação de água no topo (rec) poderia ser impactada pelo agente de arraste. Essa análise foi feita na Figura 43, mostrando que variável praticamente independe da quantidade de AIB empregada.

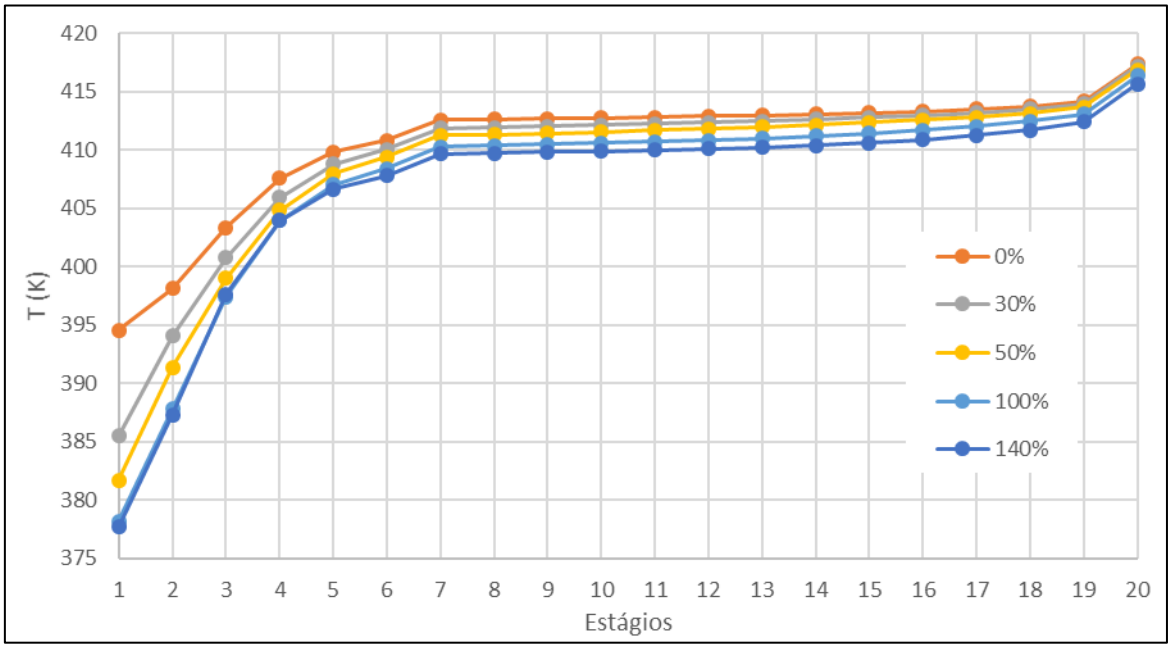
Figura 43 – Recuperação de água no topo em presença do elemento de arraste AIB.



Fonte: Autor

Apesar de não haver melhora significativa na quantidade de água recuperada no topo do equipamento, ocorreu ganho em S e X, conforme ilustrado na Figura 41. A fim de explicar melhor esses ganhos, na Figura 44 são esboçados os perfis de temperatura ao longo da coluna, para diferentes quantidades de elemento de arraste.

Figura 44 – Variação de temperatura ao longo da coluna reativa e efeito do elemento de arraste AIB

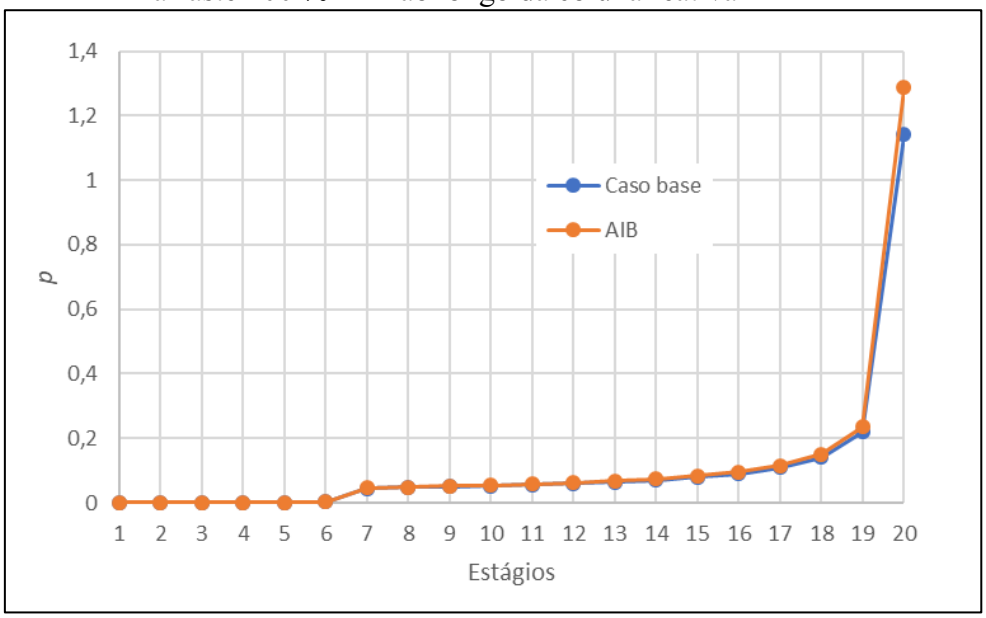


Fonte: Autor

Sabe-se que as reações químicas estão acontecendo abaixo do sexto estágio, pois acima dele as concentrações de glicerol, que é o reagente limitante do sistema, são praticamente nulas. Os dados da Figura 44 mostram que quanto maior a quantidade de agente de arraste, mais baixa a temperatura nos pratos. Entretanto, a diferença não é grande: no prato 8, por exemplo, ela atinge 3 K quando se compara a ausência do elemento e a quantidade máxima utilizada. Isso significa que a temperatura não teria um efeito tão grande sobre a velocidade das reações. Desse modo, a justificativa sobre o aumento de X e S para maiores quantidades de elemento de arraste recairia sobre uma melhor separação da água, estágio a estágio na coluna, deslocando os equilíbrios.

Para explicar os ganhos em seletividade e conversão, foi estudado o parâmetro p defindo pela Equação 29. A figura abaixo mostra o resultado desta comparação.

Figura 45 – Relação do parâmetro p em ausência e presença do elemento de arraste 100 % AIB ao longo da coluna reativa

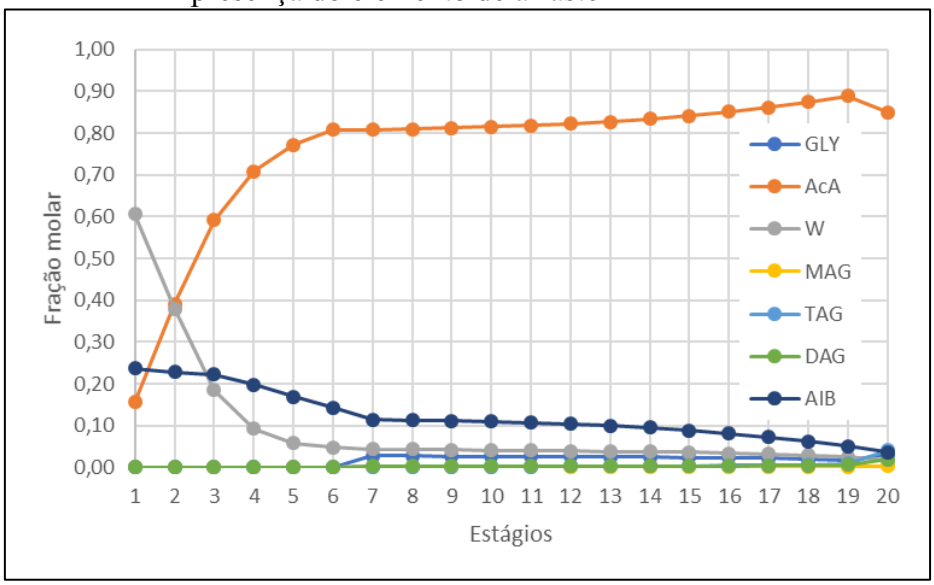


Fonte: Autor

Analisando a Figura 45, nota-se que a curva do processo contendo o elemento de arraste possui valores de p maiores ao longo da coluna, principalmente no fundo, estágio 20. Já que p é a relação entre os produtos MAG, DAG e TAG sobre a quantidade de água formada, isso mostra que a água deixou o sistema reacional, favorecendo o equilíbrio químico na direção dos produtos. A análise do parâmetro p mostra o porquê a conversão e a seletividade com a utilização do elemento de arraste são maiores que o caso base.

A Figura 46 mostra os perfis das frações molares dos componentes utilizados nesse processo na fase líquida.

Figura 46 – Frações molares da fase liquida na coluna reativa em presença do elemento de arraste HEX

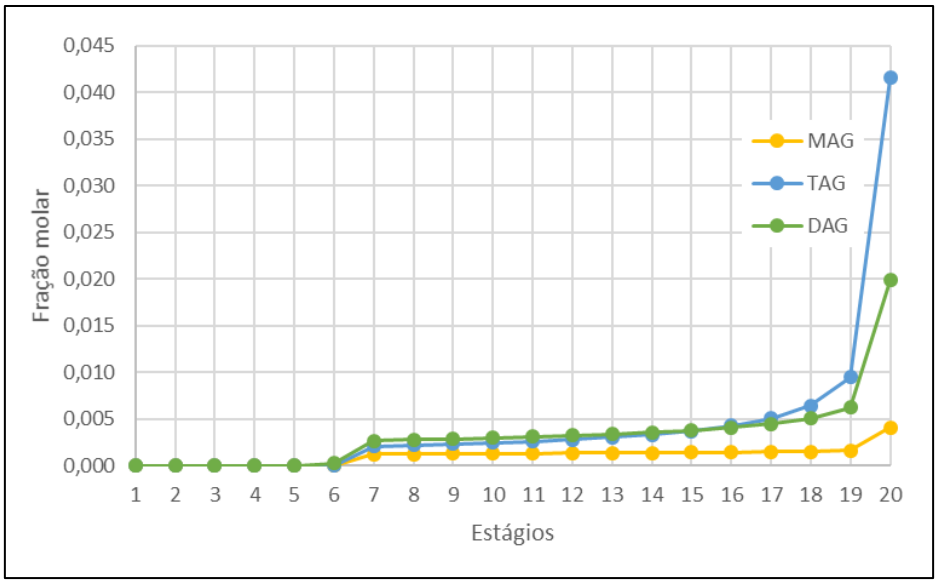


Fonte: Autor

Na Figura 46 percebe-se que o elemento de arraste AIB está sendo retirado praticamente em sua totalidade no estágio de topo da coluna (estágio 1), o que era previsto por formar azeótropo com a água. Já ao longo da coluna reativa se tem a presença de grandes frações molares de AcA, em virtude do mesmo ter sido alimentado em excesso com o objetivo de catalisar a reação de acetilação do glicerol.

As curvas de fração molar da MAG, DAG e TAG são mostradas na Figura 47, em escala ampliada.

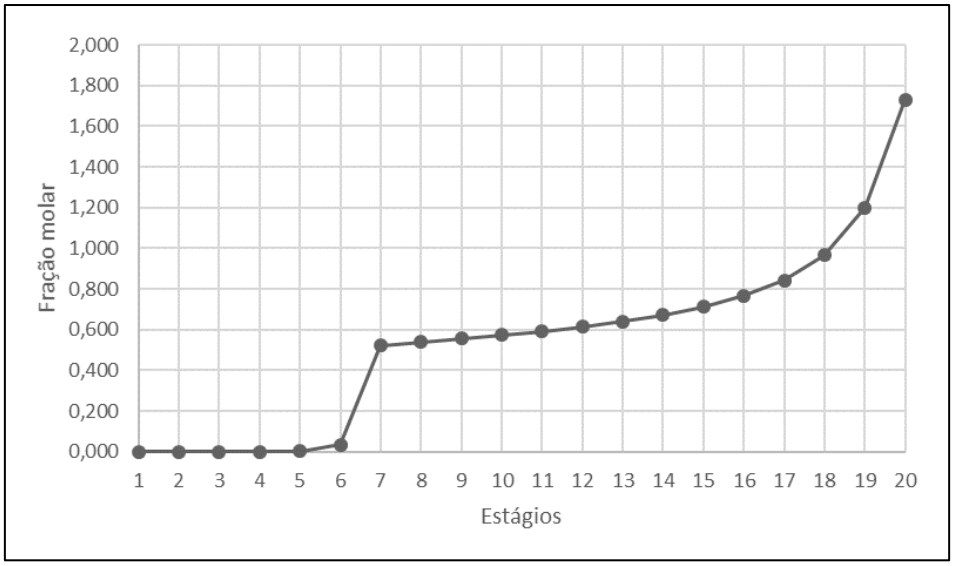
Figura 47 – Frações molares de MAG, DAG e TAG ao longo da coluna reativa com o elemento de arraste AIB



Fonte: Autor

Analisando-se a Figura 47, nota-se que a formação de produtos acontece na zona reativa, a partir do sétimo estágio. A triacetina é o produto preferencial, um pouco mais que 4% em base molar no fundo da coluna reativa. Com isso, foi esboçada a seletividade de TAG em função do estágio da coluna reativa, na Figura 48. Nota-se um aumento na seletividade de TAG a partir do sétimo estágio da coluna, local de zona reativa, obtendo valores próximos a 1,80 no vigésimo estágio, que corresponde ao fundo da coluna.

Figura 48 – Seletividade de TAG ao longo da coluna reativa em presença de AIB como elemento de arraste

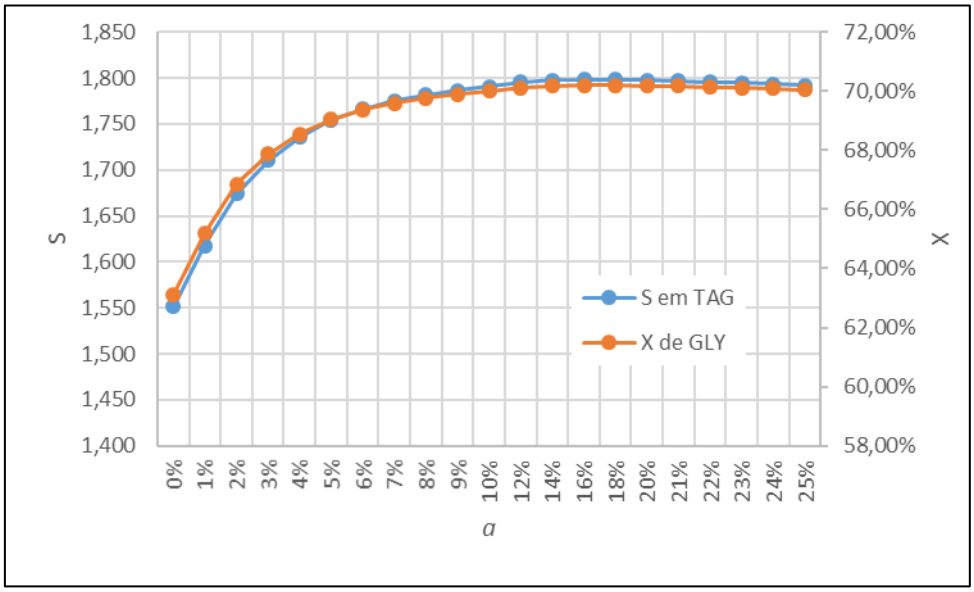


Fonte: Autor

As estimativas dos gastos energéticos no refervedor (ε_r) e no condensador (ε_c), para o processo contendo AIB como arraste, foi de 5,04 MJ·kg^{-1} e 5,23 MJ·kg^{-1}, respectivamente.

O segundo elemento de arraste testado foi o hexano (HEX). Para esse componente, iniciou-se o estudo com 1 % em relação ao GLY alimentado, partido dos dados sem a presença do elemento de arraste. A Figura 49 mostra o perfil de seletividade e conversão desse sistema.

Figura 49 – Seletividade em TAG e conversão de GLY em presença do elemento de arraste HEX

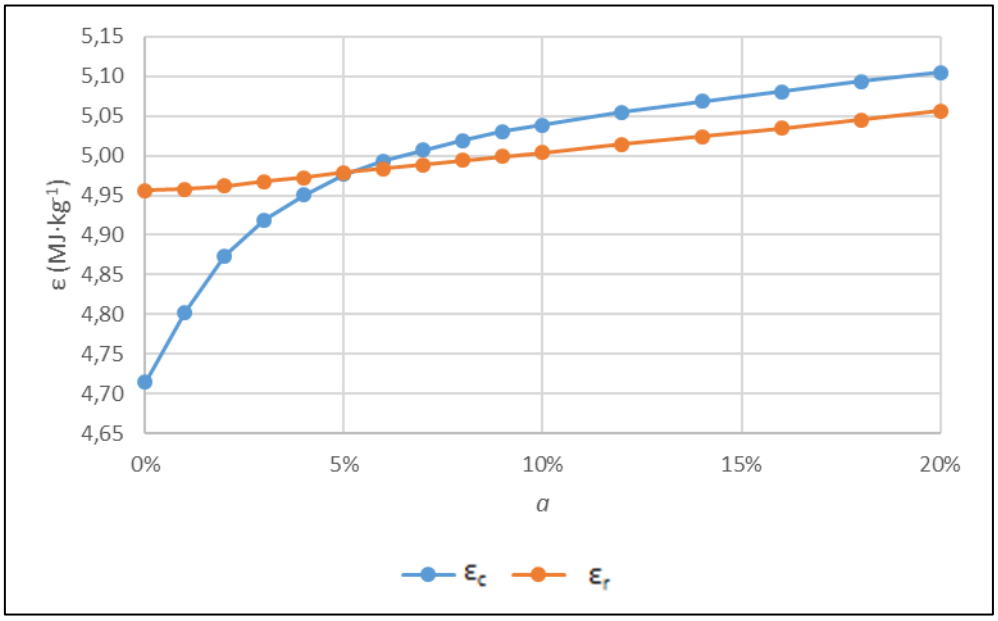


Fonte: Autor

Com a adição do elemento de arraste nota-se aumento na seletividade e conversão do processo, com ganhos relevantes em relação à situação sem elemento de arraste (a = 0). Os valores de seletividade aumentaram de 1,55 para 1,80 e a conversão aumentou de 63% para 70%. Observa-se também que a conversão e a seletividade não sofrem mais melhora para porcentagens de arraste superiores a 12%.

Entretanto, com a adição de HEX nesse processo os gastos específicos no refervedor e condensador tendem a aumentar. A Figura 50 a seguir mostra essa análise dos gastos energéticos específicos, conforme aumenta-se a quantidade do elemento de arraste.

Figura 50 – Influência nos gastos energéticos específicos em presença de AIB como elemento de arraste



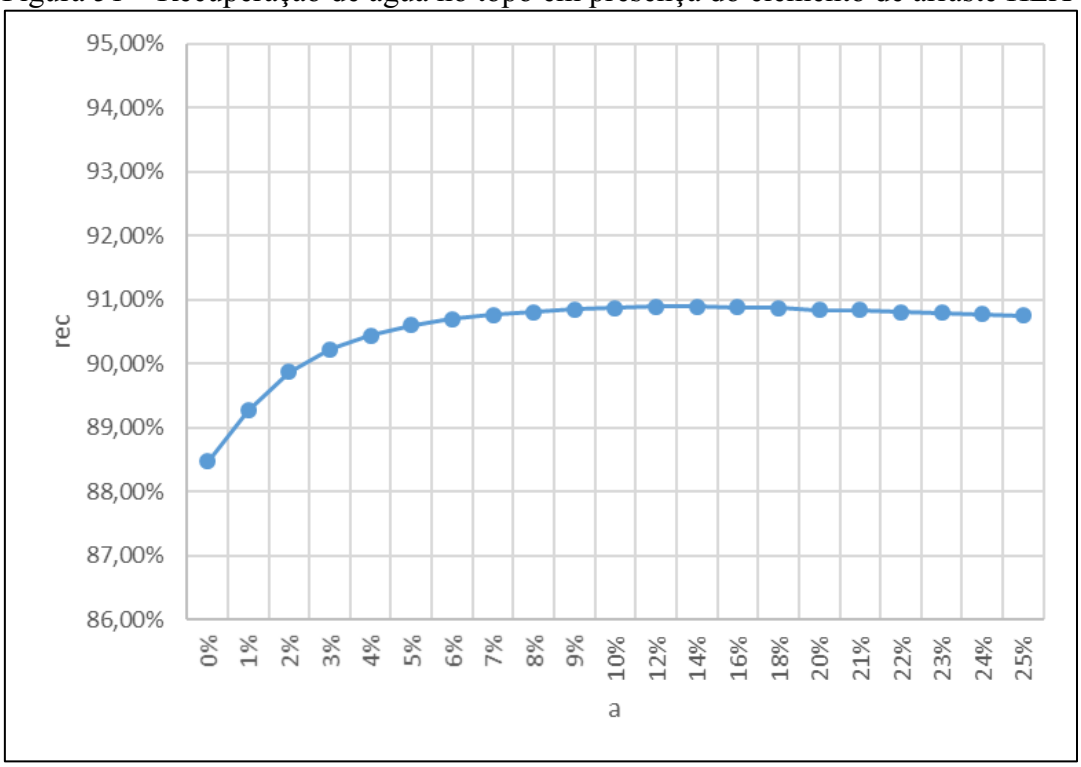
Fonte: Autor

Com base na Figura 50, percebe-se quanto mais elemento de arraste no processo, maior o gasto energético especifico no condensador, já no refervedor, o mesmo apresenta uma variação pequena quando comparado ao processo em ausência de elemento de arraste (a = 0), mesmo com o aumento na conversão de glicerol e seletividade em TAG.

Neste cenário foi escolhido trabalhar com a quantidade de 12 % de HEX, o que corresponderia a uma vazão molar de AIB 1,00 kmol·hr^{-1}, por expressar boa seletividade e conversão, com razoáveis valores de gastos energéticos específicos.

Além da questão da seletividade e da conversão, a potencialização da recuperação de água no topo (rec) poderia ser impactada pelo agente de arraste. Essa análise foi feita na Figura 51, mostrando que variável praticamente independe da quantidade de HEX empregada. A melhora na recuperação de água no topo é muito baixa para justificar os aumentos obtidos em seletividade e conversão do processo.

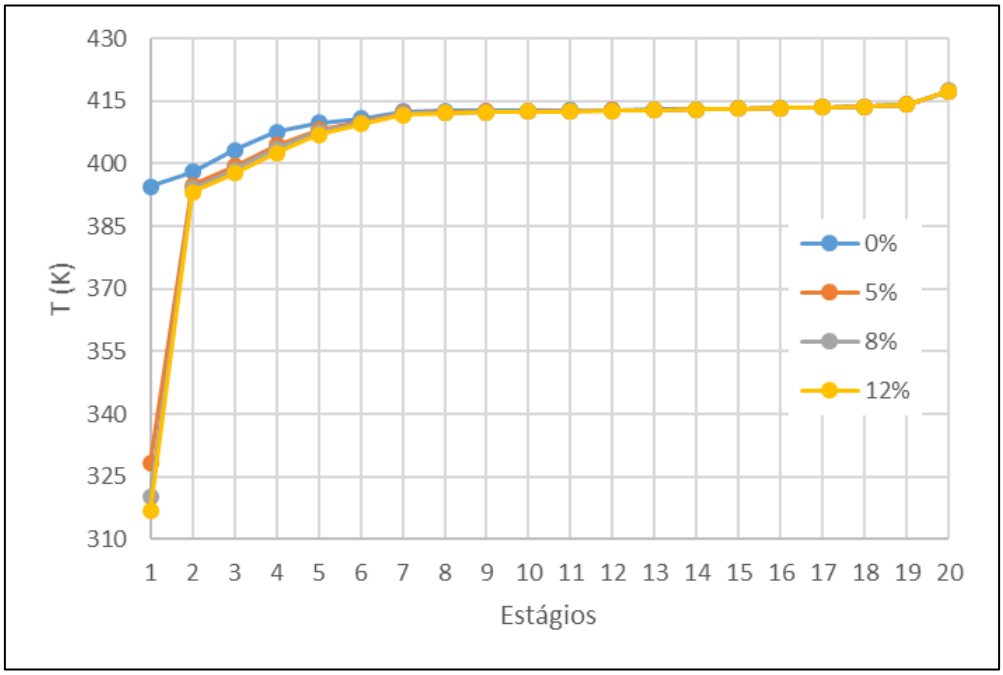
Figura 51 – Recuperação de água no topo em presença do elemento de arraste HEX



Fonte: Autor

É interessante também se fazer uma análise dos perfis de temperatura ao longo da coluna, como apresentado anteriormente para o AIB. Esse estudo é realizado na Figura 52, na qual se nota a grande volatilidade do hexano em relação aos outros componentes da mistura. Quando se utiliza 12% de HEX / glicerol na alimentação, a diferença de temperatura no topo da coluna chega a mais de 75 K em relação ao caso base, no qual não há elemento de arraste. Na zona de reação propriamente dita, a partir de sétimo prato, não há mais impacto do agente de arraste sobre a temperatura. Esse fato indica que o aumento no grau de conversão e na seletividade proporcionado pelo agente de arraste se deve a uma melhor separação da água, deslocando o equilíbrio na direção dos produtos.

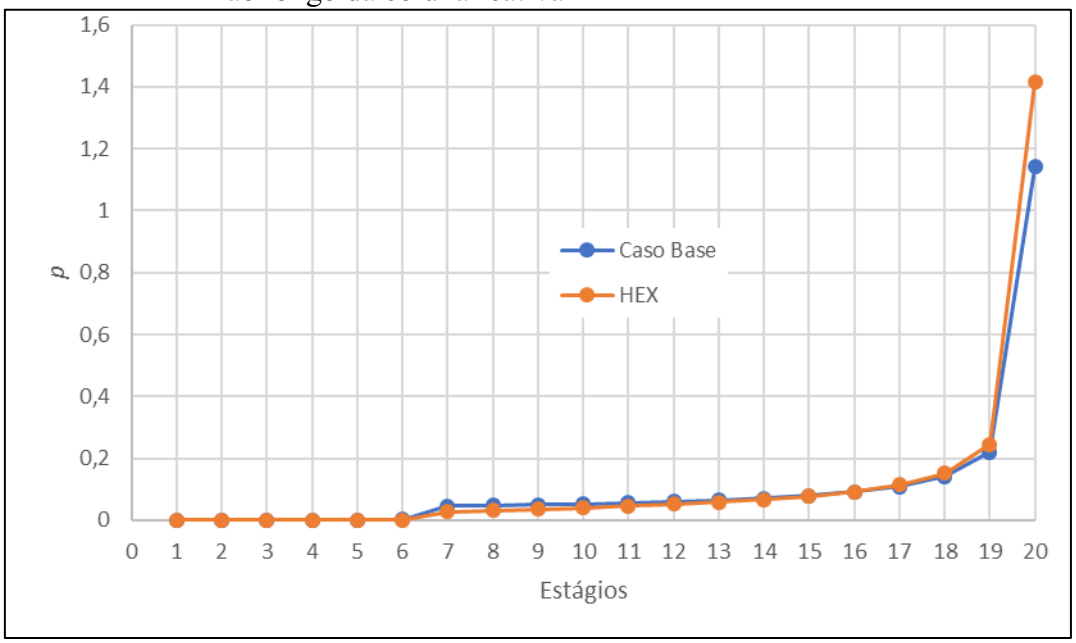
Figura 52 – Variação de temperatura ao longo da coluna reativa com o uso do elemento de arraste HEX



Fonte: Autor

Para explicar os ganhos em seletividade e conversão, foi estudado o parâmetro p, definido pela Equação 29. A Figura 53 mostra o resultado desta comparação.

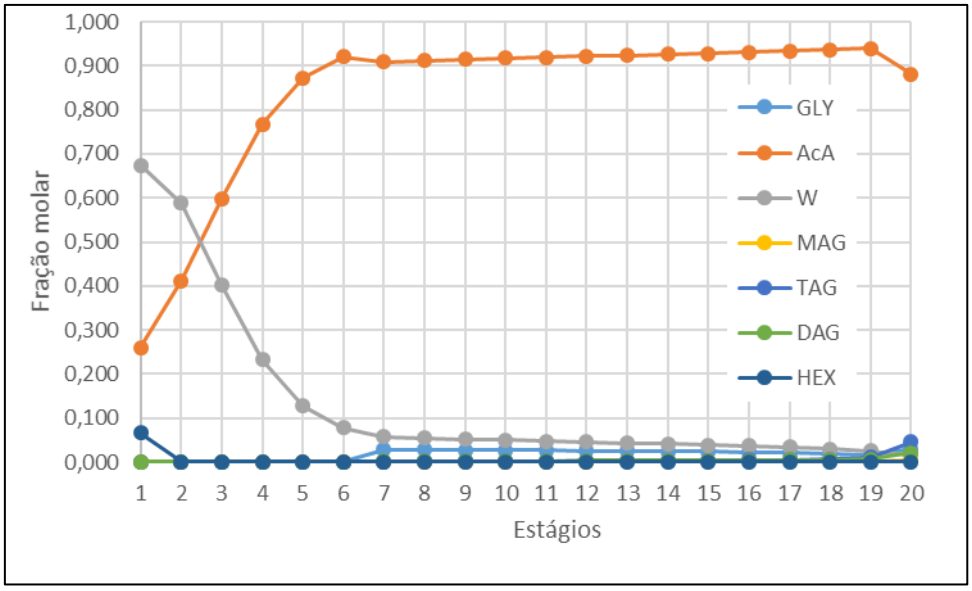
Figura 53 – Relação do parâmetro p em ausência e presença do elemento de arraste HEX ao longo da coluna reativa



Fonte: Autor

Analisando a Figura 53, nota-se que a curva contendo o elemento de arraste possui valores de p maiores ao longo da coluna, principalmente no fundo, estágio 20. Isso mostra que a água deixou o sistema reacional, favorecendo o equilíbrio químico na direção dos produtos, exatamente como havia acontecido com o uso do AIB. A Figura 54 mostra os perfis das frações molares dos componentes utilizados nesse processo na fase líquida.

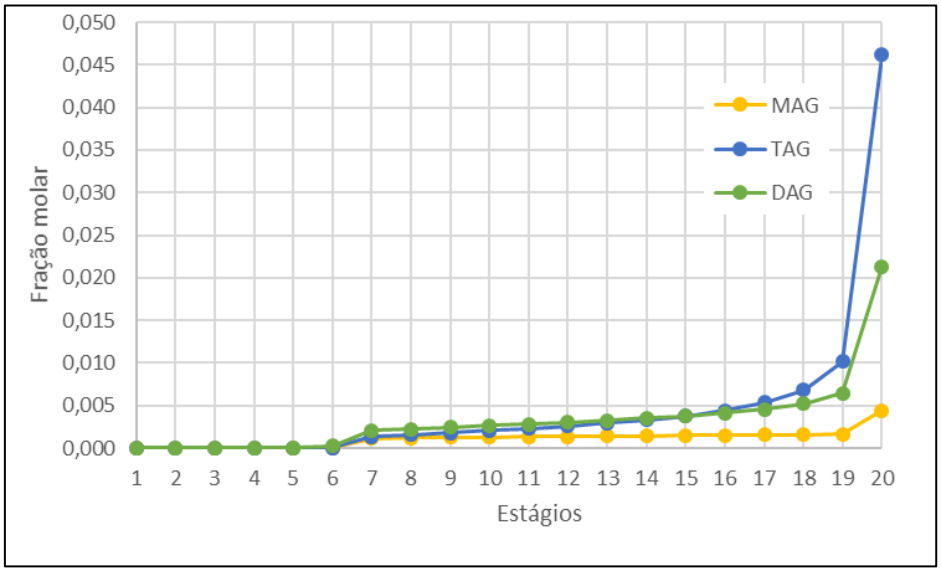
Figura 54 – Frações molares da fase liquida na coluna reativa em presença do elemento de arraste HEX



Fonte: Autor

Analisando esses perfis, percebe-se que o elemento de arraste HEX está saindo em sua totalidade no topo da coluna (estágio 1), pois o azeótropo formado por HEX e W é mais leve do que os produtos gerados. As curvas de fração molar da monoacetina, diacetina e triacetina são mostradas na Figura 55, em escala ampliada. Nota-se que a formação de produtos acontece na zona reativa, a partir do sétimo estágio. A triacetina é o produto preferencial, com quase 5% em base molar no fundo da coluna reativa.

Figura 55 – Frações molares de MAG, DAG e TAG ao longo da coluna reativa com o elemento de arraste HEX

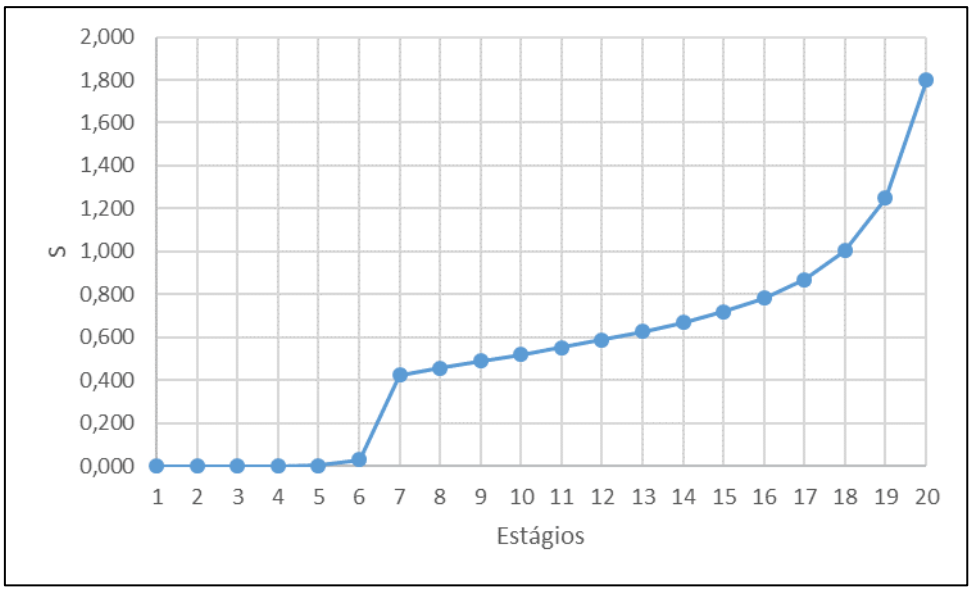


Fonte: Autor

Já que a triacetina é o produto de interesse, na Figura 56 é esboçada a seletividade em TAG em função do estágio da coluna. Nota-se um aumento na seletividade de TAG a partir do estágio de alimentação, no prato 7, chegando em um valor próximo a 1,80 no fundo da coluna de destilação reativa, no estágio 20.

Após a simulação do processo no *software* foram feitas as estimativas dos gastos energéticos no refervedor (ε_r) e no condensador (ε_c), obtendo ε_r igual a 5,05 MJ·kg^{-1} de triacetina e ε_c igual a 5,01 MJ·kg^{-1} de triacetina.

Figura 56 – Seletividade de TAG ao longo da coluna reativa em presença de HEX



Fonte: Autor

5.3 COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS

Nesta seção do trabalho os processos para obtenção de TAG via acetilação do GLY são comparados entre si, bem como as diferentes topologias analisadas.

5.3.1 Comparação da produção de triacetina em reator de mistura perfeita e coluna de destilação reativa

A Tabela 21 mostra os principais parâmetros analisados neste trabalho para a rota de síntese e modelo cinético reportado por Galan et al. (2009), sendo a topologia 1 composta por um reator de mistura perfeita e uma coluna de destilação e a topologia 2 por uma coluna de destilação reativa.

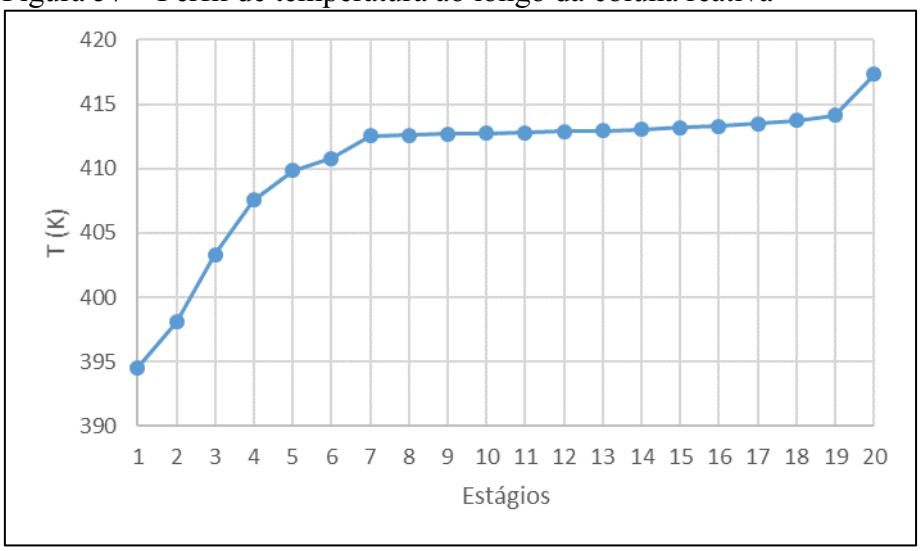
Tabela 21 – Tabela comparativa das Topologias 1 e 2

	Topologia 1	Topologia 2
τ (h)	0,100	0,007
r_r	4,000	4,000
d	0,200	0,200
P (bar)	2,000	2,000
X de GLY	25,50%	63,11%

Fonte: Autor

Os tempos espaciais τ utilizados em ambos os processos são, proporcionalmente, iguais entre si, permitindo uma comparação na mesma base entre as topologias. Analisando os dados da tabela anterior, nota-se um incremento considerável na conversão de GLY quando se usa a coluna reativa, na topologia 2. Para explicar o aumento na conversão, foi estudado o perfil de temperaturas prato a prato, como pode ser visto na figura a seguir.

Figura 57 – Perfil de temperatura ao longo da coluna reativa



Fonte: Autor

Portanto, o aumento na conversão de GLY pode ser explicado por dois fatores:

a) na zona reativa, um nível de temperatura mais alto do que aquele empregado no processo com o reator de mistura;

b) o deslocamento do equilíbrio da reação favorecendo a formação de produtos, em virtude de a separação de água ocorrer concomitantemente com as reações químicas.

Uma vez que há a tendência da geração de mais produtos, é interessante comparar como se comportam as seletividades dos produtos (DAG, MAG e TAG) em ambas topologias, o que pode ser visto na Tabela 22.

Tabela 22 – Comparação das seletividades no reator de mistura e na coluna reativa

	Topologia 1	Topologia 2
MAG	0,081	0,080
DAG	1,118	0,467
TAG	0,659	1,551

Fonte: Autor

Analisando os dados da tabela anterior, percebe-se que houve um aumento na seletividade de TAG, sendo a seletividade na coluna reativa (topologia 2) 35% maior que a seletividade do sistema CSTR / coluna (topologia 1). A seletividade da monoacetina manteve-se praticamente constante para as duas topologias, mas o mesmo não aconteceu com a diacetina. Quando se confrontam as seletividades de DAG para as topologias 1 e 2, vê-se que ela é menor

para o caso da topologia 2. Isso acontece porque na coluna reativa a DAG formada reage e é convertida em mais TAG.

Os parâmetros de consumo energético ε_c e ε_r para as duas topologias podem ser vistos na Tabela 23. Analisando ε_c e ε_r no reator CSTR seguido pela destilação (topologia 1) e na coluna de destilação reativa (topologia 2), percebe-se uma queda no gasto energético de 68% no condensador e de 71% no refervedor. Portanto, do ponto de vista energético, a coluna de destilação reativa melhora e muito a performance do processo.

Tabela 23 – Parâmetros ε_c *e* ε_r para topologia 1 e 2

	Topologia 1	Topologia 2
ε_r (MJ·kg^{-1})	17,1	5,0
ε_c (MJ·kg^{-1})	14,7	4,7
T_c (K)	402,9	394,5
T_r (K)	418,3	417,3

Fonte: Autor

Observa-se que a temperatura nos refervedores das colunas de destilação da topologia 1 e 2 são respectivamente iguais a 418,3 K e 417,3 K. Como a diferença entre elas não é grande, o tipo de utilidade quente (vapor de baixa, média ou alta pressão) a ser usada é a mesma. O mesmo raciocínio vale para a utilidade a ser empregada no condensador.

5.3.2 Comparação da produção de triacetina em coluna de destilação reativa com alimentação no mesmo estágio e em estágios diferentes

A Tabela 24 mostra os principais parâmetros analisados neste trabalho, comparando os resultados obtidos numa situação na qual a alimentação dos reagentes foi feita num mesmo prato e outra em que a alimentação foi feita em estágios diferentes.

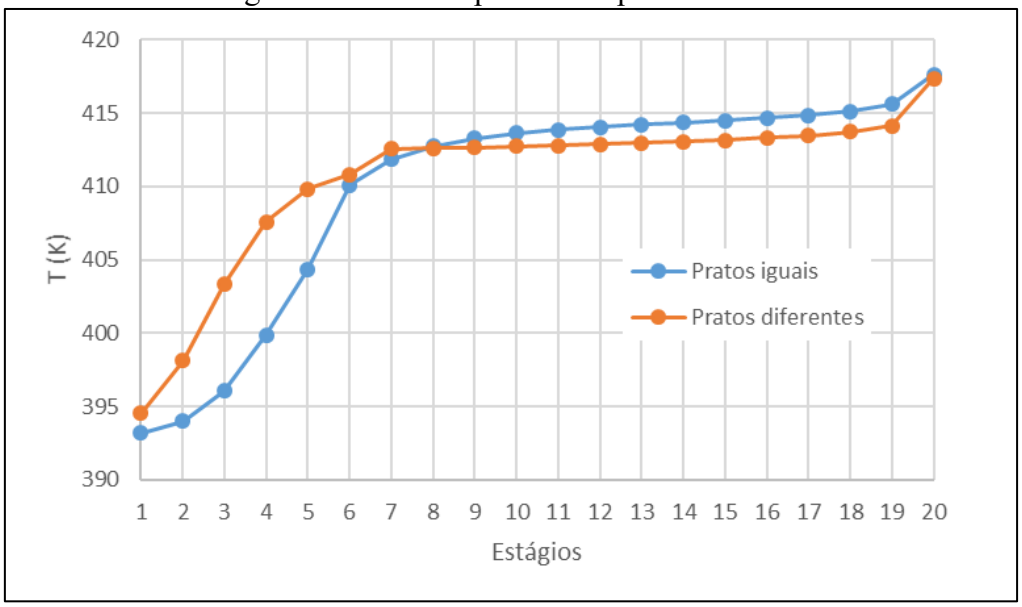
Tabela 24 – Comparação da produção de TAG em coluna reativa com alimentação no mesmo estágio e em estágios diferentes

	Pratos iguais	Pratos diferentes
τ (h)	0,007	0,005
r_r	4,000	4,000
d	0,200	0,200
N_a (GLY)	7	6
N_a (AcA)	7	20
X de GLY	63,11%	74,70%

Fonte: Autor

Os tempos espaciais utilizados τ em ambos os processos são, proporcionalmente, iguais entre si, permitindo uma comparação utilizando a mesma base entre as topologias. Além disto, analisando os dados da tabela acima, nota-se um incremento na conversão de GLY de 18 % para a coluna reativa com alimentação dos reagentes em estágios diferentes. Para tentar explicar o aumento na conversão de GLY, na comparação acima, foi estudado o perfil de temperatura na coluna prato a prato, em ambas configurações, como pode ser visto na Figura 58.

Figura 58 – Perfil de temperatura ao longo da coluna reativa com alimentação dos reagentes no mesmo prato e em pratos diferentes



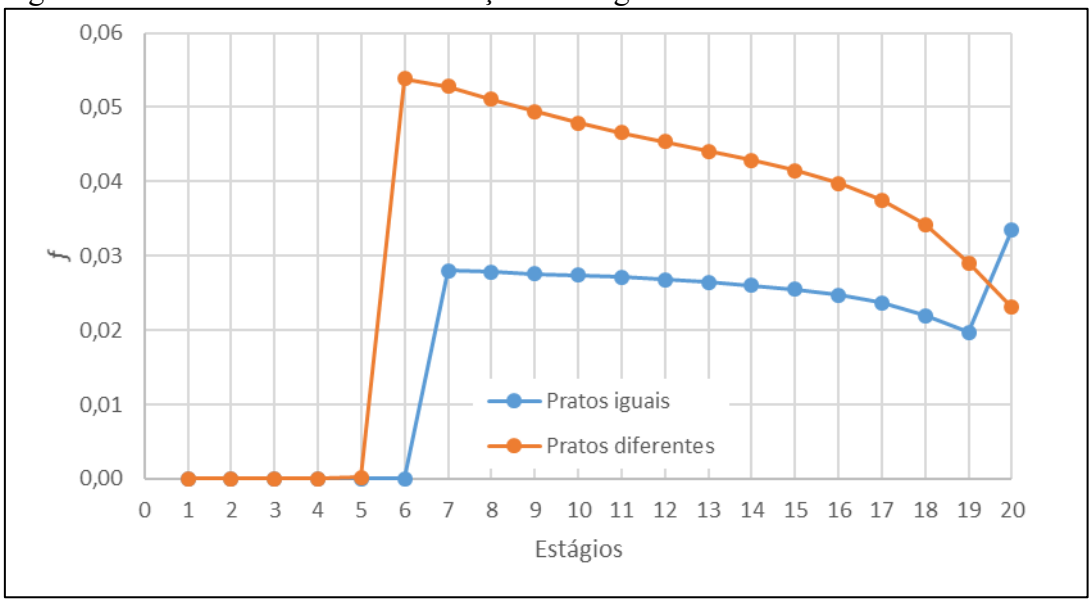
Fonte: Autor

Na zona reativa, a partir do sétimo prato, os perfis de temperatura para a alimentação dos reagentes no mesmo prato e em pratos diferentes é praticamente igual entre si, com diferenças que não ultrapassam 2 K. Portanto, isso não justificaria o aumento observado na conversão do glicerol (Tabela 24). A fim de esclarecer esse ponto, analisou-se o comportamento de f, que representa a multiplicação das frações molares de glicerol e de ácido acético (Equação

28). Essa variável está diretamente relacionada com a velocidade de reação em cada prato e é esboçada ao longo da coluna, na Figura 59.

Observa-se que a curva azul, que representa a alimentação em pratos distintos, está acima da curva que representa a alimentação num mesmo ponto em toda a região de reação. Isso significa que a velocidade de reação na configuração com alimentação em diferentes pratos é maior do que na configuração com alimentação no mesmo prato, o que promove uma melhora na conversão.

Figura 59 – Pseudo velocidade de reação ao longo da coluna reativa



Fonte: Autor

Com o aumento na conversão de glicerol nos comparativos dos processos, é interessante avaliar as seletividades dos produtos, como mostra a tabela a seguir. Analisando os dados, percebe-se que houve um aumento na seletividade de TAG para a configuração com alimentação em pratos diferentes. Para a MAG, as seletividades praticamente possuem o mesmo valor.

Tabela 25 – Comparação de *S* na produção de triacetina em coluna reativa com alimentação dos reagentes no mesmo estágio e em estágios diferentes

	Pratos iguais	Pratos diferentes
MAG	0,080	0,056
DAG	0,467	0,391
TAG	1,551	1,991

Fonte: Autor

Os consumos energéticos específicos ε_c e ε_r para as duas configurações podem ser vistos na Tabela 26. Esses dados mostram que a alimentação dos reagentes em pratos diferentes também é vantajosa do ponto de vista de consumo de utilidade.

Tabela 26 – Parâmetros ε_c *e* ε_r para coluna reativa com diferentes configurações

	Pratos iguais	Pratos diferentes
ε_r (MJ·kg^{-1})	5,0	4,0
ε_c (MJ·kg^{-1})	4,7	3,9

Fonte: Autor

5.3.3 Comparação da produção de triacetina em coluna de destilação reativa em ausência e presença de elemento de arraste

Conforme mostrado nas seções anteriores, a utilização de um elemento de arraste na coluna de destilação reativa favorece o equilíbrio químico na direção de formação dos produtos. A Tabela 27 mostra os principais parâmetros analisados para esse estudo comparativo. Nota-se um aumento de 8 % na conversão em presença de AIB como elemento de arraste, enquanto que seletividade em TAG teve um aumento de 12 %. Ao se utilizar HEX, houve um aumento de 11% na conversão, enquanto que a seletividade em TAG teve uma subida de 16 %.

Tabela 27 – Tabela comparativa para coluna reativa em presença de elemento de arraste

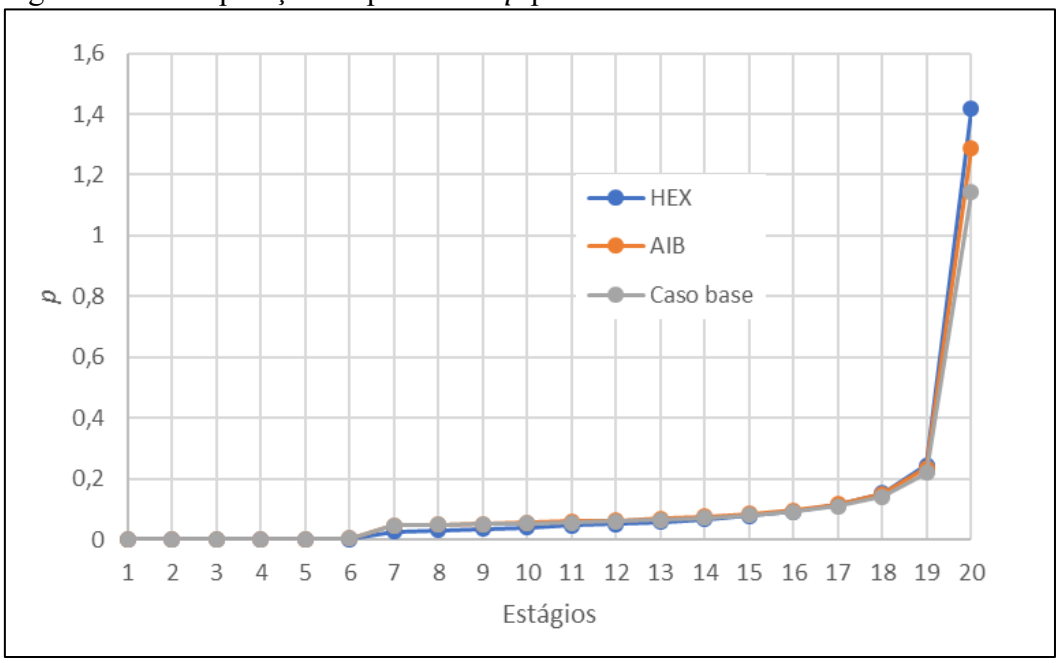
	Sem agente	AIB	HEX
τ (h)	0,007	0,007	0,007
r_r	4,000	4,000	4,000
d	0,200	0,200	0,200
N	20	20	20
X de GLY	63,11%	68,47%	70,12%
S em TAG	1,551	1,730	1,795
a (%)	0	100	12

Fonte: Autor

Analisando a Tabela 27, nota-se que a utilização de HEX como elemento de arraste se mostrou ligeiramente mais eficiente que a utilização de AIB. Isso acontece em virtude da melhor separação dos componentes do processo, ou seja, utilizar HEX, como elemento de arraste é mais eficiente para deslocar o equilíbrio químico na direção dos produtos.

Para ilustrar isto, plotou-se a Figura 60, comparando o parâmetro p para ambos agentes de arraste com as quantidades adotadas e mostradas na Tabela 27.

Figura 60 – Comparação do parâmetro p para os elementos de arraste AIB e HEX



Fonte: Autor

Analisando a Figura 60, é possível perceber que que as curvas de p para ambos agentes possuem comportamentos semelhantes ao logo da coluna. Entretanto ao se analisar o estágio 20, percebe-se que a curva de HEX é ligeiramente melhor que a de AIB, fato que explica o porquê os processos, ao serem comparados entre si, possuem pouca diferença. Todavia, analisando esses dados, o HEX se mostrou mais eficiente que AIB.

Nessas circunstâncias, as seletividades dos produtos (MAG, DAG e TAG) em presença de HEX, foram comparadas ao processo sem utilização do elemento de arraste, como indicado na Tabela 28.

Tabela 28 – Seletividade dos principais produtos utilizando HEX como elemento de arraste

	Sem agente	HEX
MAG	0,080	0,065
DAG	0,467	0,422
TAG	1,551	1,795

Fonte: Autor

Analisando os dados da Tabela 28, nota-se que a reação de formação de TAG tem seu equilíbrio deslocado no sentindo dos produtos, enquanto que as reações de formação de MAG e DAG permanecem praticamente iguais ao processo sem elemento de arraste.

A Tabela 29 mostra os parâmetros ε_c e ε_r requeridos pelas colunas de destilação em ausência e presença de elemento do elemento de arraste HEX.

Tabela 29 – Parâmetros ε_c e ε_r para coluna reativa em presença de HEX

	Sem arraste	HEX
ε_r (MJ·kg^{-1})	5,0	5,0
ε_c (MJ·kg^{-1})	4,7	5,1

Fonte: Autor

Nota-se, pela tabela acima que adição de HEX como elemento de arraste no processo de acetilação do glicerol para produção de triacetina em coluna reativa, teve o gasto energético específico aumentado no condensador. Isso se deve à adição de um componente leve no sistema, o que requer o consumo de mais utilidade fria no condensador da coluna. Entretanto, mesmo com esse aumento, o processo com a utilização de HEX se mostrou eficiente, obtendo taxas de seletividade e conversão maiores que o caso no qual não se usa elemento de arraste.

5.3.4 Comparação dos processos

Comparando as quatro simulações efetuadas neste trabalho, obteve-se a tabela abaixo.

Tabela 30 – Comparação dos gastos energéticos dos quatro processos estudados

	Topologia 1	Topologia 2			
	CSTR e Coluna de destilação	Alimentação em pratos iguais / sem arraste	Alimentação em pratos diferentes / sem arraste	Alimentação em pratos iguais / com arraste (AIB)	Alimentação em pratos iguais / com arraste (HEX)
X de GLY	25,5%	63,1%	74,7%	68,5%	70,1%
S em TAG	0,7	1,6	2,0	1,7	1,8
ε_r (MJ·kg^{-1})	17,1	5,0	4,0	5,0	5,0
ε_c (MJ·kg^{-1})	14,7	4,7	3,9	5,2	5,1

Fonte: Autor

Ao analisar todos os estudos realizados, percebe-se um relevante ganho comparando o processo em reator de mistura perfeita com o processo em coluna de destilação reativa, independentemente do tipo de alimentação (no mesmo prato ou em pratos diferentes) e da presença ou não de elementos de arraste. Esse ganho se deve principalmente pelo aumento na conversão e pelo favorecimento do equilíbrio químico na direção dos produtos, na reação de formação de triacetina do processo. Sendo assim, gera-se mais triacetina na reação, diminuindo, portanto, os gastos energéticos específicos.

Com isso, ao comparar as configurações adotadas na coluna reativa, o processo com alimentação dos reagentes em pratos diferentes se mostrou mais eficiente, com taxas maiores

de conversão e seletividade, e com menores gastos energéticos específicos para formação de 1 kg do produto de interesse, triacetina.

Não foram encontrados em literatura, dados de consumo especifico de energia para comparar com os dados obtidos neste presente trabalho.

6 CONCLUSÃO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar e simular rotas de síntese de triacetina, variando parâmetros de processo com o objetivo de obter a melhor performance, utilizando como matéria-prima o glicerol proveniente da produção do biodiesel.

Três modelos cinéticos foram testados, para avaliar qual apresentaria os resultados calculados de energia de Gibbs mais próximos de dados reportados em literatura (NIST). Dentre os modelos, o que apresentou os resultados mais próximos foi utilizando ácido acético em excesso, com erros inferiores a 6%.

As análises de equilíbrio das reações de acetilação mostraram que a formação de MAG é favorecida com aumento da temperatura no processo. Por sua vez, a formação de TAG e DAG são desfavorecidas com o aumento da temperatura, mesmo havendo aumento da conversão de GLY no sistema.

A utilização de coluna de destilação reativa em substituição do método convencional, no qual se emprega um reator de mistura perfeita seguido de uma coluna de destilação, mostrou-se promissora para aumentar a produção de TAG na reação de acetilação de GLY, com baixo consumo energético. Esses consumos tiveram uma redução de 77 % e 73 % de utilidade quente e fria, respectivamente, por quilograma de TAG produzida, para a configuração de alimentação dos reagentes em pratos diferentes, adotada na coluna de destilação reativa, sendo o GLY alimentado no sexto estágio e o AcA no vigésimo estágio da coluna reativa.

O elemento de arraste HEX se mostrou mais eficiente que AIB, apresentando valores melhores de conversão e seletividade, além de apresentar menores consumos específicos de energia nas utilidades quente e fria.

Além disto, a conversão de GLY e a seletividade em TAG na coluna reativa melhoraram, chegando quase a 75 % na configuração com alimentação em pratos diferentes dos reagentes. O aumento desses parâmetros na coluna reativa nas configurações adotadas, estão relacionados a basicamente dois fatores, sendo o primeiro vinculado ao aumento de temperatura durante o processo na coluna de destilação reativa, o que aumenta a conversão de GLY. O segundo fator está ligado ao deslocamento do equilíbrio com a retirada de água do processo, favorecendo, assim, a formação de produtos.

Um levantamento bibliográfico feito nesse trabalho mostrou que o uso de catalisadores heterogêneos para a acetilação do glicerol é disseminado. Contudo, os resultados atingidos nesse projeto mostram que essa acetilação, catalisada com excesso de ácido acético e em coluna de destilação reativa, se mostrou eficiente e com potencial para ser aplicada industrialmente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados encontrados neste trabalho e visando a continuidade do mesmo, são apresentadas a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros:

a) estudar o processo de acetilação do glicerol em regime transiente, o que é relevante para analisar condições de partida, parada e possíveis estratégias de controle desse processo;

b) realizar a otimização do processo de acetilação do glicerol em coluna reativa;

c) desenvolver o processo em bancada de laboratório, verificando-se a questão da alimentação de ácido acético e de glicerol em pratos diferentes e também o uso de elemento de arraste.

REFERÊNCIAS

AGIRRE, I. Glycerol acetals, kinetic study of the reaction between glycerol and formaldehyde, **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 3636-3642, 2011.

ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119 – 130, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Glossário. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 22 nov. 2016.

BREMUS, et al. Inventor; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien., cessionário. PROCESS FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF TRIACETIN. United States Patent US 4,381,407. 1983 Apr. 26.

CASAS, A. et al. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy Fuels**, v. 24, p. 4481 – 4489, 2010.

CARLSON, E. C., Don't gamble with physical properties for simulations. **Chemical Engineering Progress**, p. 35 – 46, 1996.

DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy**, v. 86, p. S108 – S117, 2009.

FARINHA, J.; CAIADO M.; CASTANHEIRO J. E. Valorisation of glycerol into biofuel additives over heterogeneous catalysts. **Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments**, p. 422-429, 2013.

FOGLER, S. C., **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 4ª ed., Editora LTC, apêndice C, 2012.

FUKUMURA, T. et al. Catalytic synthesis of glycerol monoacetate using a continuous expanded bed column reactor packed with cation-exchange resin, **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 48, p. 1816 –1823, 2009.

GALAN, M. I. et al. From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3775 – 3778, 2009.

GELOSA, D.; RAMAIOLI, M.; VALENTE, G. Chromatographic reactors: esterification of glycerol with acetic acid using acidic polymeric resins. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 6536 – 6544, 2003.

GONÇALVES, V. L. C. et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, v. 133 – 135, p. 673 – 677, 2008.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. Glicerol: Uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. **2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production: Key Elements For A Sustainable World: Energy, Water And Climate Change**, p. 1 – 6, 2009.

GUPTA, M.; KUMAR, N. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4551 – 4556, 2012.

HASABNIS, A.; MAHAJANI, S. Entrainer-based reactive distillation for esterification of glycerol with acetic acid. **Ind. Eng. Chem. Res**., v. 49, p. 9058 – 9067, 2010.

HERSECZKI, Z.; MARTON, G. Glycerol-based eco-technologies using environmentally benign chemicals. **International Conference on Environmental Science and Technology. Ed. 10th** , p. B 284 – 289, 2007.

HUNG, S. el al. Improved design and control of triacetin reactive distillation process for the utilization of glycerol. **Ind. Eng. Chem**. Res, v. 53, p. 11989 - 12002, 2014.

IPP, International Porcess Plants. 2018 <http://www.ippe.com/Plants>. Acesso em 25 dez. 2016.

KALE, S. et al. Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidicion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 10 – 16, 2015.

KHAYOON, M. S; HAMEED, B. H, Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. **Bioresource Technology,** v. 102, p. 9229 - 9235, 2011.

KHAYOON, M.S. et al. Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 473 – 484, 2014.

KIM, I.; KIM, J.; LEE, D. A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts for glycerol acetylation at low temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148 – 149 , p. 295 – 303, 2014.

LACERDA, C. V. et al. Synthesis of Triacetin and Evaluation on Motor. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 8, p. 1625 – 1631, 2015.

LEE; C. et al. Desing and Control of a Reactive-Distillation Process for Glycerol Utilization to Produce Triacetin. In: International Symposium on Advanced Control of Industrial Processes (ADCONIP), n. 5, 2014 Hiroshima. Artigos, p. 147 – 152.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3ª ed., Editora São Paulo: Blücher, p. 563, 2000.

LI, J.; WANG, T., Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol, **J. Chem. Thermodynamics**, v. 43, p. 731–736, 2011.

LIAO, X. et al. Producing triacetylglycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 988 – 993, 2009.

MEIRELES B. A.; PEREIRA, V. L. P. Synthesis of bio-additives: transesterification of ethyl acetate with glycerol using homogeneous or heterogeneous acid catalysts. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 24, n. 1, 17 – 25, 2013.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Quim. Nova**, v. 36, n. 10, p. 1483 – 1490, 2013.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química. **Revista Virtual de Química (RVq)**, v. 9, p. 135 – 149, 2017.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 639 – 648, 2009.

MUFRODI, Z. et al. Chemical kinetics for synthesis of triacetin from biodiesel byproduct. **International Journal of Chemistry**, v. 4, p. 101 – 107, 2012.

MUFRODI, Z. et al. Synthesis acetylation of glycerol using batch reactor and continuous reactive distillation column. **Engineering Journal**, v. 18, Issue. 2, p. 29 – 39, 2013.

NIST, The National Institute of Standards and Technology. Disponível em: < http://webbook.nist.gov/chemistry>. Acesso em: 22 fev. 2017.

OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 387 – 401, 2017.

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

REDDY, P. S. et al. Synthesis of bio-additives: acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, p. 1224 – 1228, 2011.

RODRÍGUEZ, I. D.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins. **Catalysis Today**, v. 195, p. 14 – 21, 2012.

SERAFIM, H.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J.E., Valorization of glycerol into fuel additives over zeolites as catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 291– 296, 2011.

SERRA, S. S. et al. Synthesis of triacetin by protic ionic liquids as catalysts. **World Wide Journal of Multidisciplinary Research and Development**, v.2, p 7 – 13, 2016.

SILVA, L. N.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride. **Catalysis Communications**, v. 11, p. 1036 – 1039, 2010.

SIRICHARNSAKUNCHAI, P. et al. Use of reactive distillation for triacetin production from crude glycerol: Simulation and performance analysis. **Proceedings of the 11th International 11th Symposium on Process Systems Engineering**. p. 15-19, 2012.

SOUZA, T. F. C., **Estudo comparativo de processos de produção de triacetina a partir da esterificação do glicerol.** 2017. f. 128. Mestrado em Engenharia Química – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

TESTA, M. L. et al. Screening of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 367, p. 69 – 76, 2013.

XAVIER, Chico. 2018. Disponível em: < https://kdfrases.com/frase/97774>. Acesso em: 10 outubro 2017.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y., Commodity chemicals derived from glycerol, an importante biorefinery feedstock. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 12, p. 5253-5277, 2008.

ZHOU, L.; NGUYEN, T. H.; ADESINA, A. A. The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 310 – 318, 2012.

ZHOU, L.; ZAINI, E. A.; ADESINA, A. A. Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts. **Fuel**, v. 103, p. 617 – 625, 2013.